



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Analiza zmian strukturalnych monokryształów niobianu strontowo - barowego w obszarze przejścia fazowego

Author: Robert Paszkowski

Citation style: Paszkowski Robert. (2016). Analiza zmian strukturalnych monokryształów niobianu strontowo - barowego w obszarze przejścia fazowego. Praca doktorska. Katowice: Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

UNIwersYTET ŚLĄSKI
WYDZIAŁ INFORMATYKI I NAUKI O MATERIAŁACH
INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH
ZAKŁAD KRYSTALOGRAFII

Robert Paszkowski

6181

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Analiza zmian strukturalnych monokryształów niobianu
strontowo - barowego w obszarze przejścia fazowego**

Promotor: dr hab. Krystyna Wokulska, em. prof. UŚ

Chorzów, 2016

Podziękowania

Chciałbym bardzo serdecznie podziękować mojej promotorce Pani dr hab. Krystynie Wokulskiej za liczne dyskusje oraz za wszelkie wsparcie i pomoc udzieloną mi podczas pracy. Dziękuję również za wprowadzenie mnie do niezwykle ciekawej tematyki badawczej.

Chciałbym również podziękować Panu prof. dr hab. Janowi Decowi za udostępnienie materiału do badań i pomoc w opracowaniu wyników oraz za krytyczne uwagi i dyskusje dotyczące ferroelektryków relaksorowych.

Panu dr Maciejowi Zubko dziękuję serdecznie za pomoc w badaniach i opracowaniu wyników uzyskanych w laboratorium rentgenowskim Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego.

Kolegom i pracownikom Zakładu Krystalografii i Instytutu Nauki o Materiałach dziękuję za cierpliwość, wsparcie i wspaniałą atmosferę w pracy.

Z głębi serca chciałem podziękować mojemu Tacie za nieustające wsparcie i wiarę w moje możliwości.

Spis treści

Wstęp	5
I. Charakterystyka materiałów o strukturze tetragonalnego brązu wolframowego	7
1. Klasyfikacja strukturalna tetragonalnych brązów wolframowych	7
2. Przejścia fazowe w ferroelektrykach relaksorowych	10
II. Charakterystyka niobianu strontowo - barowego	14
3. Struktura krystaliczna niobianu strontowo - barowego (SBN)	14
4. Metody otrzymywania monokryształów niobianu strontowo - barowego	20
5. Charakterystyka wybranych właściwości fizycznych SBN	21
6. Wpływ domieszkowania na zmianę właściwości SBN.....	26
7. Niewspółmierna modulacja struktury krystalicznej SBN	28
8. Zastosowanie monokryształów niobianu strontowo - barowego	30
III. Precyzyjny pomiar parametrów sieciowych	31
9. Zasady pomiaru parametru sieciowego	31
10. Aberracje pomiarowe	34
11. Poprawki do parametrów sieciowych.....	36
12. Teza i cele badań	38
IV: Wyniki badań i analiza zmian strukturalnych monokryształów SBN	39
13. Materiał badań	39
14. Metodyka pomiarów parametrów sieciowych	43
15. Bezwzględne pomiary parametrów sieciowych	47
16. Analiza parametrów sieciowych w funkcji składu.....	52
17. Analiza zmian parametrów sieciowych w funkcji temperatury	57
18. Analiza odkształceń sieci krystalicznej i określenie charakteru przejścia fazowego	73
19. Wyznaczanie grupy przestrzennej fazy ferro- i paraelektrycznej oraz obserwacja niewspółmiernej modulacji struktury krystalicznej	80
Podsumowanie	86
Wnioski	93
Literatura	94
Spis tabel	102
Spis rysunków	104

Wstęp

Dynamiczny rozwój technologii materiałów dla elektroniki i optoelektroniki generuje badania nad perspektywnymi materiałami o coraz bardziej skomplikowanym składzie i zupełnie nowych właściwościach fizycznych.

Relaksory ferroelektryczne, do których zalicza się niobian strontowo - barowy (SBN), wykazują cechy materiałów funkcjonalnych. Mogą one w pewnych warunkach wykształcić skomplikowaną budowę wewnętrzną złożoną z mikro- lub nanoobszarów różniących się strukturą i uporządkowaniem. Mogą też doznawać złożonych dystorsji pod wpływem zewnętrznych oddziaływań. Stwarza to możliwości sterowania własnościami fizycznymi co jest podstawą zastosowania w wielu dziedzinach techniki.

Badanie takich subtelnych zmian strukturalnych wymaga zastosowania metod o dużej dokładności. Spośród wszystkich metod spełniających warunki bezwzględnego pomiaru parametrów sieciowych możemy wyróżnić rentgenowską metodę Bonda [1]. Nie jest to powszechnie stosowana procedura, bowiem badany tą techniką materiał musi spełniać szczególne wymagania. Przede wszystkim muszą to być niemal bezdefektowe monokryształy, dające dobrze widoczne zwrotne refleksy dyfrakcyjne pod kątami zbliżonymi do 90°. Dodatkowo w pomiarach niezbędne jest zastosowanie metrycznych długości promieniowania z dokładnością $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-7} - 10^{-8}$ co stanowi miarę dokładności pomiaru bezwzględnego.

Dotychczas monokryształy niobianu strontowo - barowego (SBN) były intensywnie badane ze względu na atrakcyjne właściwości piezoelektryczne, elektrooptyczne i elektrokaloryczne dające możliwości zastosowania w optoelektronice. Materiał ten, ze względu na swoje właściwości, zaliczany jest do ferroelektryków relaksorowych, co otwiera dalsze możliwości aplikacyjne. Monokryształy wykorzystywane w niniejszej pracy zostały otrzymane metodą Czochralskiego we współpracy z Instytutem Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie przez zespół prof. Tadeusza Łukasiewicza w ramach projektu badawczego Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr N N507 455 034.

Zastosowanie monokryształów o różnych składach miało na celu opracowanie modelu zmian strukturalnych zachodzących w funkcji temperatury, w trakcie przejścia fazowego z fazy paraelektrycznej do ferroelektrycznej.

Niniejsza praca została podzielona na cztery części, a także podsumowanie, wnioski oraz spis literatury.

W **pierwszej i drugiej części** dokonano przeglądu literatury dotyczącej materiałów o strukturze tetragonalnego brązu wolframowego z uwzględnieniem zagadnień przejść fazowych w ferroelektrykach relaksorowych. Przede wszystkim skoncentrowano się na pełnej charakterystyce niobianu strontowo - barowego ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$). Omówiono zagadnienia związane ze strukturą krystaliczną, metodami otrzymywania, domieszkowaniem, wybranymi właściwościami fizycznymi oraz potencjalnymi możliwościami jego zastosowania w przemyśle elektronicznym i optoelektronicznym.

Część trzecia dotyczy podstaw teoretycznych rentgenowskiej metody precyzyjnego pomiaru parametrów sieciowych monokryształów.

W **części czwartej** zaprezentowano otrzymane wyniki z przeprowadzonych badań oraz ich analizę. Pokazano w jaki sposób uzyskano dużą precyzję pomiarów parametrów sieciowych monokryształów SBN, przeanalizowano ich zmiany w funkcji temperatury i stechiometrii (w pełnym zakresie składów). Wyznaczono temperatury przejść fazowych T_C dla wszystkich składów oraz określono zmiany charakteru tych przemian. Ostatni rozdział dotyczy wyników badań przeprowadzonych przy użyciu czterokołowego dyfraktometru rentgenowskiego, które pozwoliły na udokładnienie struktury krystalicznej fazy ferroelektrycznej i paraelektrycznej. Przeanalizowano także możliwość występowania w pewnych warunkach niewspółmiernej modulacji struktury krystalicznej.

Pracę zamyka podsumowanie i wnioski końcowe oraz spis cytowanej literatury.

Część wyników zamieszczonych w niniejszej pracy zostały opublikowane w zagranicznych czasopismach oraz były prezentowane na krajowych i międzynarodowych konferencjach. Pozostałe wyniki są przygotowywane do druku.

Wszystkie podawane wyniki nieopatrzone odnośnikami literaturowymi stanowią rezultaty badań własnych.

A. Przegląd literatury

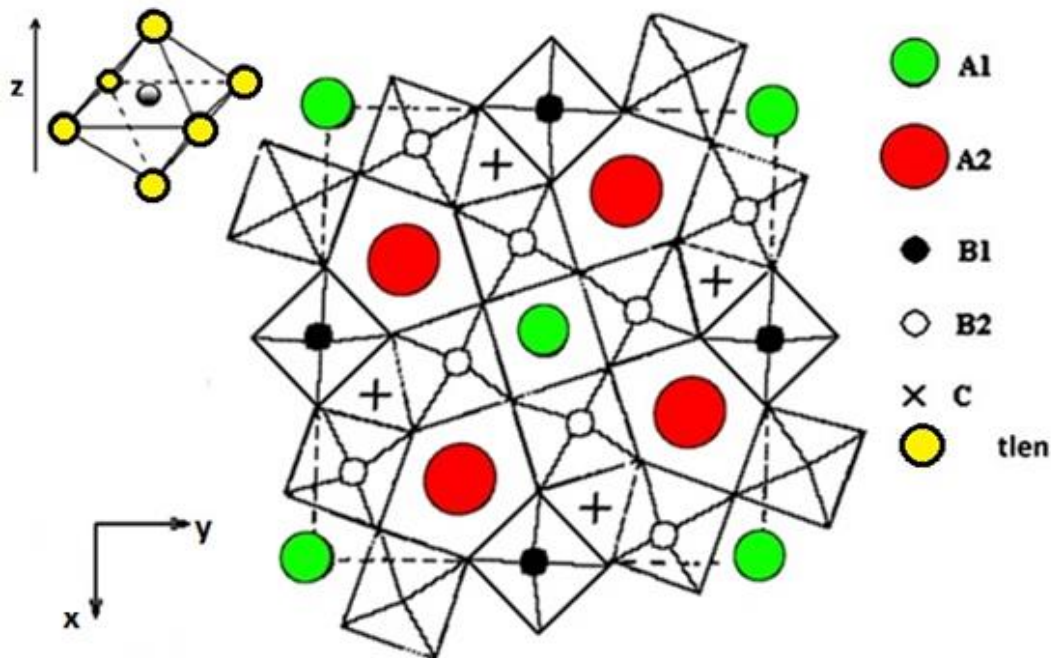
I. Charakterystyka materiałów o strukturze tetragonalnego brązu wolframowego

1. Klasyfikacja strukturalna tetragonalnych brązów wolframowych

Materiały o strukturze tetragonalnego brązu wolframowego (TBW) należą do rodziny związków tlenowo - oktaedrycznych, podobnie jak perowskity i związki perowskitopodobne. Ich nazwa mylnie pochodzi od stopu brązu ze względu na metaliczny połysk i żółte zabarwienie co zaobserwowano po raz pierwszy w wolframianach sodowych – Na_xWO_3 ($x = 0,3 - 1$) [2]. Pierwszymi zbadanymi materiałami o strukturze TBW były niobian i tantal ołowiu PbNb_2O_6 i PbTa_2O_6 [3]. W późniejszych latach stwierdzono, że gdy w pozycję ołowiu podstawimy stront (Sr), wapń (Ca), magnez (Mg), lub bar (Ba) to struktura krystaliczna nie ulegnie zmianie, a wpłynie to jedynie na zmianę właściwości materiału [4,5]. Jednak bez względu na to jaki rodzaj kationów zostanie wprowadzony do struktury, materiały te posiadają wspólne cechy. Jedną z najbardziej znaczących właściwości jest niezwykle duża przenikalność elektryczna ε występująca w szerokim przedziale temperatur. Poszerzone maksimum przenikalności elektrycznej odpowiada temperaturze przejścia fazowego T_C z fazy paraelektrycznej do fazy ferroelektrycznej [6-9]. Występowanie tej przemiany i związane z tym właściwości materiałów uzależnione jest od uporządkowania atomów i stopnia wypełnienia struktury. Dlatego też często stosuje się dla niej nazwę – rozmytej przemiany fazowej.

Struktura TBW o symetrii $4mm$ zbudowana jest z oktaedrów tlenowych połączonych ze sobą wierzchołkami (rys.1). W wyniku tego połączenia powstają trzy rodzaje tuneli biegnące równolegle do osi krystalograficznej Z: pięciokątne (dla czterech atomów w pozycji A2), czworokątne (dla dwóch atomów w pozycji A1) i trójkątne (dla czterech atomów w pozycji C). Pozycje A1 i A2 mogą być obsadzone przez kationy: sodu (Na), litu (Li), potasu (K), wapnia (Ca), strontu (Sr), baru (Ba), ołowiu (Pb), bizmutu (Bi) i niektórych pierwiastków ziem rzadkich (samar (Sm), neodym (Nd), dysproz (Dy), cer (Ce)) [10]. W środku oktaedrów tlenowych znajduje się dziesięć pozycji dla kationów B (osiem pozycji B2 wewnątrz oktaedrów otaczających pozycję A1 i dwie pozycje B1 położonych na środku bocznych ścian

komórki elementarnej wewnątrz oktaedrów) [11]. Pozycje B1 i B2 zajmowane są przez wolfram (W), niob (Nb) i tantal (Ta). Najmniejsze luki C są zwykle puste [10].



Rys. 1. Rzut na płaszczyznę (001). Przerywanymi liniami zaznaczono komórkę elementarną tetragonalnego brązu wolframowego. Komórka elementarna zbudowana jest z 10 oktaedrów (8 na własność, 4 współdzieli z sąsiednimi komórkami) i ma wysokość jednego oktaedru. Kolorowymi kołami i krzyżykiem zaznaczono pozycję A1, A2 i C. Natomiast jednakowej wielkości małe koła białe i czarne oznaczają dwa rodzaje kationów B znajdujących się wewnątrz oktaedrów tlenowych.

Na tej podstawie związki o strukturze tetragonalnego brązu wolframowego podzielono na [12]:

- **Całkowicie zapelnione** o wzorze sumarycznym $(A2)_4(A1)_2C_4B_{10}O_{30}$ (np. niobian litowo - potasowy $K_{6-x}Li_{4+x}Nb_{10}O_{30}$). Wszystkie pozycje A2, A1 i C są zajęte przez kationy metali.
- **Zapelnione** o wzorze sumarycznym $(A2)_4(A1)_2B_{10}O_{30}$ (np. niobian barowo - sodowy $Ba_{4+x}Na_{2-2x}Nb_{10}O_{30}$). Wszystkie pozycje A2 i A1 są zajęte, a pozycje C puste.
- **Niekompletnie zapelnione** o wzorze sumarycznym $A_5B_{10}O_{30}$ lub $[(A2)(A1)]_5B_{10}O_{30}$ (np. niobian strontowo - barowy $Sr_xBa_{5-x}Nb_{10}O_{30}$). Na sześć możliwych do obsadzenia pozycji A2 i A1 tylko pięć jest zajętych przez atomy metali. Natomiast nie ma atomów w pozycjach C.

Pełną klasyfikacji materiałów o strukturze TBW i zasady obsadzenia atomów w komórce elementarnej przedstawiła R.U. Devlikanova [13].

Zapełnienie struktury krystalicznej i domieszkowanie ma znaczący wpływ na zmianę właściwości fizycznych, a tym samym stwarza możliwości aplikacyjne tych materiałów [14, 15]. Wszystkie zmiany w wypełnieniu komórki elementarnej mogą prowadzić do zwiększenia lub zmniejszenia parametrów sieciowych. Dlatego też poprzez pomiar parametrów sieciowych możliwe jest pośrednio określenie właściwości fizycznych materiałów o strukturze TBW.

2. Przejścia fazowe w ferroelektrykach relaksorowych

Jeżeli w kryształach położenia atomów lub grup atomów zmieniają się wraz z temperaturą w dość niejednorodny sposób i prowadzi to do zmiany symetrii, to dochodzi wówczas do strukturalnego przejścia fazowego [16].

W typowych ferroelektrykach (jak np. w tytanianie baru BaTiO_3) w określonej temperaturze zachodzi makroskopowa przemiana fazowa z fazy paraelektrycznej do ferroelektrycznej. Źródłem tej przemiany są niestabilności fononowe powodujące spontaniczną polaryzację. Występuje również temperaturowe sprzężenie z odkształceniem sieci i zmiana struktury krystalicznej.

Silnie relaksorowe ferroelektryki (relaksory) mogą być sklasyfikowane w dwóch grupach: perowskity o złożonym składzie i tetragonalne brązy wolframowe [17]. W relaksorach pomimo zachodzących zmian własności elektrycznych, jak podatność i przenikalność elektryczna, nie obserwuje się złamania symetrii i zmiany struktury krystalicznej pod wpływem czynników zewnętrznych, np. pola elektrycznego czy temperatury. Relaksory w przeciwieństwie do typowych ferroelektryków, których właściwości fizyczne opisane są teorią Landaua-Ginzburga-Devonshire'a, posiadają kilka wspólnych cech. Wyróżnia je [18]:

- wysoka wartość podatności elektrycznej χ ,
- rozmyte maksimum przenikalności elektrycznej ϵ ,
- silna zależność przenikalności i podatności elektrycznej od częstotliwości pola elektrycznego stosowanego w czasie pomiaru,
- brak makroskopowych oznak przemiany fazowej przejawiających się złamaniem symetrii w wyniku przejścia z fazy paraelektrycznej do fazy ferroelektrycznej.

Ferroelektryki relaksorowe posiadające wszystkie te cechy nazywamy relaksorami „kanonicznymi” [19]. Termin ten nie jest powszechnie używany w polskiej literaturze fachowej, dlatego w dalszej części pracy materiały te będą nazywane po prostu relaksorami. Dodatkowo stwierdzono, że zmierzone charakterystyki piezoelektryczne, piroelektryczne i elektrooptyczne opisujące relaksory posiadają nie tylko duże wartości, ale również są one optycznie nieliniowe* [20]. Typowym przykładem takiego materiału

* Właściwości optycznie nieliniowe - właściwości optyczne ośrodka są nieliniowo zależne od natężenia fali padającej.

jest niobian magnezowo - ołowiowy $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) [21]. Zestawienie różnic pomiędzy zwykłymi ferroelektrykami, a ferroelektrykami relaksorowymi (relaksorami) przedstawiono w tabeli 1.

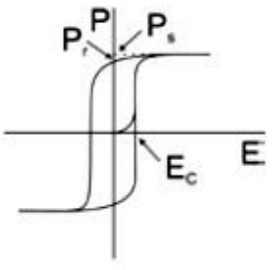
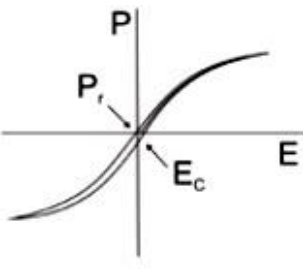
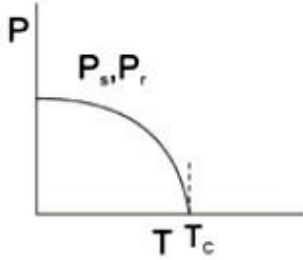
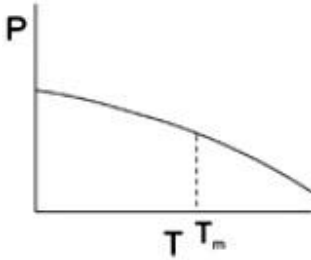
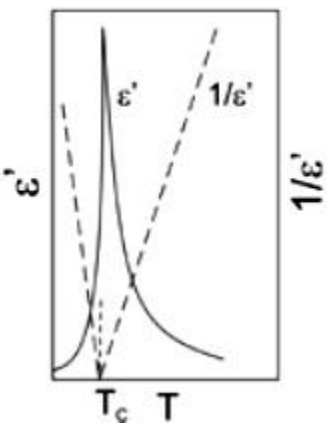
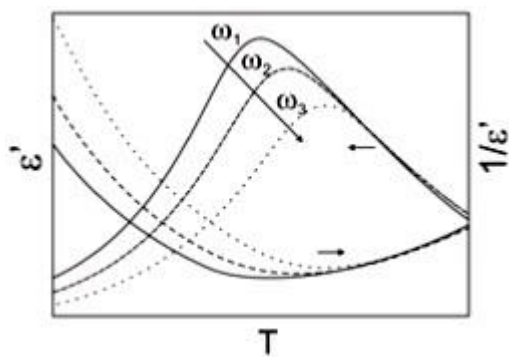
W perowskitach i tetragonalnych brązach wolframowych charakter relaksorowy związany jest z występowaniem nieporządku sieci krystalicznej i polarnych nanoobszarów [22]. Występujący w relaksorach (czy to w perowskitach czy też tetragonalnych brązach wolframowych) nieporządek sieci krystalicznej powodują jony metali znajdujące się w tunelach utworzonych z oktaedrów tlenowych. Jony te mogą zajmować różne pozycje w sieci krystalicznej, co powoduje fluktuacje składu w całej objętości kryształu. Przemiana fazowa ze stanu niepolarnego do polarnego oraz anomalie właściwości fizycznych zachodzą w szerokim zakresie temperatur zwanym obszarem Curie. Porównując właściwości fizyczne i strukturę krystaliczną relaksorów stwierdzono [20], że są one zbliżone zarówno do ferroelektryków (w temperaturze poniżej obszaru Curie), a także do paraelektryków (w temperaturze powyżej tego regionu).

Niekompletne zapełnienie struktury krystalicznej relaksorów oraz przypadkowe rozmieszczenie wakansów w pozycjach A stało się podstawą opisu stanu relaksorowego za pomocą modelu przypadkowych pól (random fields) [22, 23]. W wysokiej temperaturze relaksory występują w niepolarniej paraelektrycznej fazie, podobnej do tej występującej w typowych ferroelektrykach. W wyniku chłodzenia faza ta przechodzi do stanu ergodycznie* relaksorowego, w którym pojawiają się losowo polarne regiony o nanometrycznym rozmiarze z przypadkowo rozmieszczonym kierunkiem momentu dipolowego [19].

Formowanie w relaksorach polarnych nanodomen zgodnie z modelem przypadkowych pól zachodzi poniżej tzw. temperatury Burnsa [25], która jest wyższa niż temperatura, w której występuje maksimum zależności przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury [26]. Przemiany w temperaturze Burnsa nie można jednak rozpatrywać jako strukturalnej przemiany fazowej, ponieważ nie jest ona związana z żadną zmianą struktury krystalicznej czy to w makroskopowej czy mezoskopowej skali [19].

* Ergodyczny – odnoszący się do procesu, którego każdy kolejny odcinek jest statystycznie taki sam, a zatem reprezentatywny dla całości.

Tabela 1. Zestawienie podstawowych właściwości w ferroelektrykach i relaksorach [24].

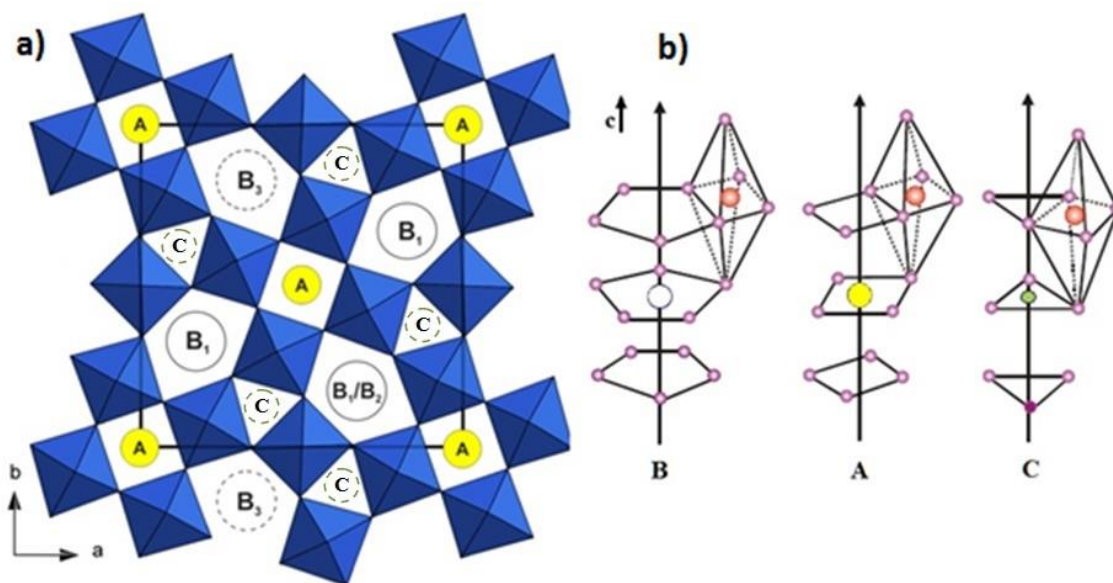
Ferroelektryki	Relaksory
 <p>Pojedyncza pętla histerezy, zewnętrzne pole elektryczne umożliwia zmianę kierunku polaryzacji spontanicznej</p>	 <p>Tzw. wąska pętla histerezy, która zanika wraz ze wzrostem temperatury</p>
 <p>Polaryzacja spontaniczna zależy od temperatury. W wyniku ogrzewania staje się równa zero, T_c - temperatura Curie</p>	 <p>Średni kwadrat polaryzacji elektrycznej jest różny od zera, również powyżej temperatury maksimum T_m</p>
<p>Występuje struktura domenowa</p>	<p>Występują nanoobszary polarne, tzw. nanodomeny ferroelektryczne (również powyżej temperatury maksimum T_m)</p>
 <p>Występuje zależność przenikalności elektrycznej od temperatury, która przechodzi przez maksimum - prawo Curie-Weissa</p>	 <p>Występują odstępstwa od prawa Curie-Weissa oraz rozmyte maksimum przenikalności elektrycznej w zależności od temperatury. Temperatura, w której to maksimum występuje zależy od częstotliwości pola elektrycznego. Dodatkowo występuje brak przejścia fazowego w skali makroskopowej</p>

Oprócz omawianych na początku relaksorów kanonicznych (nazywanych także wzorcowymi bądź idealnymi relaksorami) istnieją również materiały pośrednie – jak np. niobian strontowo - barowy (SBN). Materiały te posiadają wszystkie wspomniane wcześniej właściwości relaksorów jednak wykazują oznaki przejścia fazowego z fazy paraelektrycznej do fazy ferroelektrycznej, jak w typowych ferroelektrykach. W badaniach z wykorzystaniem mikroskopu odpowiedzi piezoelektrycznej (piezoresponse force microscope, PFM) [27] stwierdzono, że właściwości relaksorowe SBN silnie zależą od stosunku atomów Sr/Ba. Zwiększanie się tego stosunku przesuwa temperaturę przejścia fazowego w stronę niskich temperatur, a dodatkowo powiększa się obszar przejścia fazowego. Równocześnie rośnie przenikalność elektryczna i uwiadcniają się właściwości relaksorowe SBN [28] oraz przesunięcie temperatury maksimum przenikalności elektrycznej wraz ze wzrostem częstotliwości [29, 30]. Występujące w niobianie strontowo - barowym wakanse i chemiczny nieporządek w rozmieszczeniu atomów Sr i Ba w pozycjach A sieci krystalicznej powoduje powstanie silnych relaksacji dielektrycznych co może być odpowiedzialne za ich relaksorowy charakter [23].

II. Charakterystyka niobianu strontowo - barowego

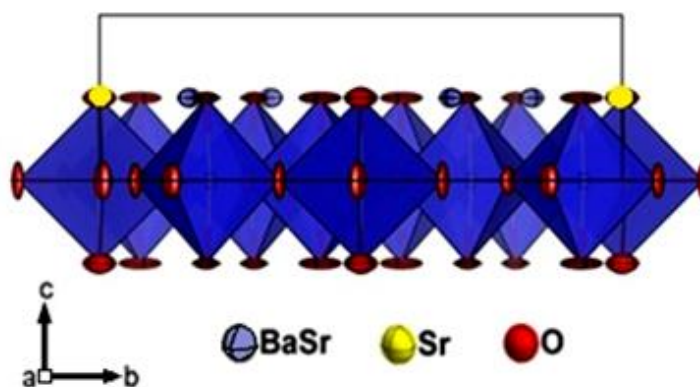
3. Struktura krystaliczna niobianu strontowo - barowego (SBN)

Typowym przedstawicielem tetragonalnych brązów wolframowych jest niobian strontowo - barowy $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN100x). W lukach struktury krystalicznej zbudowanej z warstw oktaedrów tlenowych (rozdział 1), w połowie wysokości komórki elementarnej (rys. 3), swoje miejsca zajmują atomy metali. Atomy strontu o koordynacji 12 zajmują dwie unikalne pozycje w tunelach czworokątnych A i pięciokątnym B₂. Natomiast atomy baru o koordynacji 15 znajdują się w pięciokątnym tunelu B₁ dzieląc swoją pozycję z atomami strontu [31]. Atomy niobu znajdują się w środku oktaedrów tlenowych. Pozycje C ze względu na swoje małe rozmiary pozostają puste. Również nie wszystkie pozycje B są obsadzone (rys. 2), losowo jedna z pozycji - B₃ pozostaje pusta. Na sześć możliwych do obsadzenia pozycji A i B tylko pięć jest zajętych przez atomy metali. Z tego względu SBN nazywany jest w literaturze tetragonalnym brązem wolframowym o niecałkowicie zapełnionej strukturze [32].



Rys. 2. **a)** Projekcja komórki elementarnej SBN na płaszczyźnie (001) prostopadłej do osi krystalograficznej Z. Pozycje A i B₂ zajmowane są przez atomy Ba i Sr, natomiast w B₁ znajdują się atomy Ba. Pozycje C i B₃ pozostają puste - nieobsadzone. Atomy niobu (czerwone koła na rysunku b) znajdują się wewnątrz oktaedrów tlenowych. **b)** Tunele w strukturze SBN: B - pięciokątne, A - czworokątne, C - trójkątne. Zaznaczono pozycje oktaedrów tlenowych z atomami niobu.

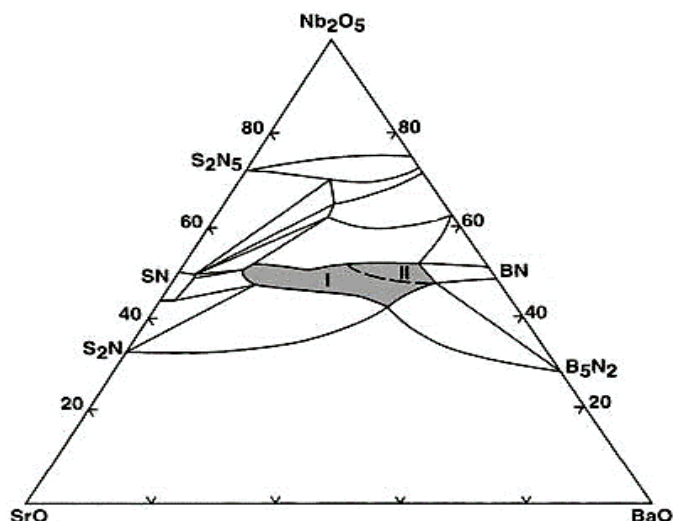
Niobian strontowo barowy $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ występuje w przedziale $0,25 < x < 0,75$ [33]. Czasem graniczne zakresy występowania SBN przedstawiane są w przedziale $0,32 < x < 0,82$ [34]. Może to wynikać z metody krystalizacji monokryształów i ze stosowanych technik badań strukturalnych.



Rys. 3. Jedna warstwa oktaedrów tlenowych widziana w rzucie na płaszczyznę (100). Atomy strontu i baru znajdują się w połowie wysokości komórki.

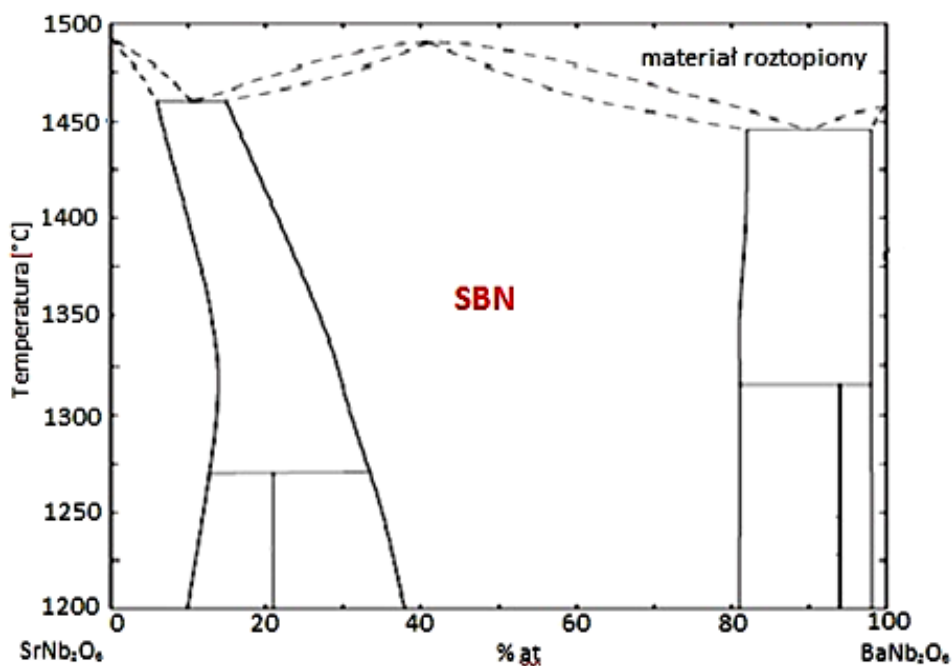
Badania strukturalne tetragonalnych roztworów stałych niobianu strontowo - barowego $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ zostały zapoczątkowane w latach 60 - tych XX wieku. Pierwsza znacząca praca badawcza dotyczyła monokrystalicznego SBN o zawartości strontu 75% atomowych ($\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,27}\text{Nb}_2\text{O}_{5,78}$) [35]. Wyznaczono po raz pierwszy wiele parametrów charakteryzujących strukturę krystaliczną, m.in.: konfigurację atomów, parametry sieciowe oraz temperaturę przejścia fazowego ($T_C \approx 343\text{K}$). Parametry sieciowe: $a = 12,43024(2)$ i $c = 3,91341(1)$ zostały podane przez autorów z zaskakująco dużą dokładnością. W oparciu o wyznaczone pozycje atomów rozwiązano strukturę krystaliczną. Brano pod uwagę trzy grupy przestrzenne: $P4bm$, $P4/mbm$, $P4\bar{b}2$. Ostatecznie jednak autorzy pracy doszli do wniosku, że faza paraelektryczna występująca powyżej temperatury przejścia fazowego posiada grupę przestrzenną $P4/mbm$. Natomiast poniżej tej temperatury, w fazie ferroelektrycznej, struktura posiada grupę przestrzenną $P4bm$.

Początkowe prace na temat SBN [36, 37] wskazywały na występowanie także dodatkowej fazy rombowej (II) (rys. 4). Na diagramie fazowym zaznaczona jest w pobliżu odmiany tetragonalnej (I). Brak jednak w literaturze jednoznacznych wyników badań dotyczących rombowej odmiany SBN.



Rys. 4. Zmodyfikowany trójskładnikowy diagram fazowy układu BaO-SrO-Nb₂O₅ wykonany dla temperatury pokojowej [36]. Stwierdzono dwie fazy będące roztworami stałymi SBN: I. Tetragonalny roztwór stały Ba_xSr_{5-x}Nb₁₀O₃₀, II. Rombowa modyfikacja roztworu stałego Ba_xSr_{5-x}Nb₁₀O₃₀

Bazując na wykresie równowagi fazowej (rys. 4) opracowanego po raz pierwszy przez J.R. Carruthers i M. Grasso [36] sporządzono w późniejszych latach, na podstawie badań proszkowych, diagram fazowy układu SrNb₂O₆ - BaNb₂O₆ (rys. 5). Na tej podstawie przeprowadzono badania własności strukturalnych (m.in. parametry sieciowe, pozycje atomów, temperatury przemian fazowych) z niemal całego zakresu występowania SBN.



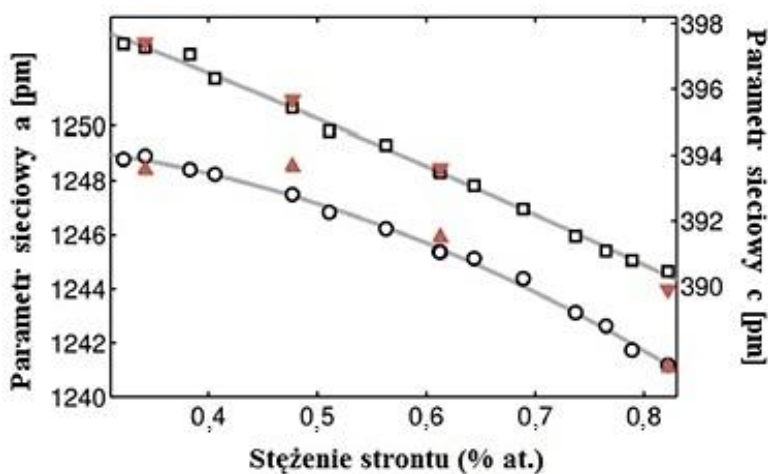
Rys. 5. Pseudobinarny diagram fazowy układu SrNb₂O₆ - BaNb₂O₆ [37].

W latach 1980-90 rozwinięto technologię i zintensyfikowano badania strukturalne. Prowadzono badania strukturalne ceramiek [38-40] oraz cienkich warstw SBN [41-43] równocześnie kontynuując pracę nad materiałami monokrystalicznymi [33, 34, 44].

Początkowo wartości parametrów sieciowych, zarówno ceramiek jak i monokryształów (w postaci sproszkowanej) wyznaczano przy pomocy rentgenowskich metod polikrystalicznych. Później rozpoczęto badania monokryształów stosując czterokołową dyfraktometrię rentgenowską, która umożliwia rozwiązanie pełnej struktury krystalicznej na podstawie wyznaczonych pozycji atomów.

Szczególnie dokładnie przebadano monokryształy zawierające 61% atomowych strontu [45, 46]. Jedynie ten skład topi się kongruentnie i nie zmienia swej stechiometrii podczas krystalizacji. Monokryształy SBN61 wykazują również doskonałe własności elektrooptyczne [47].

Kompleksowe badania dotyczące tego składu przeprowadziła Chernaya i in. [48]. Otrzymane w tej pracy wartości parametrów sieciowych monokryształów SBN61: $a = 12,456(1)$ i $c = 3,936(2)$ zostały wyznaczone przy pomocy dyfraktometru czterokołowego. Wykorzystując tę samą metodę pomiarową Podlozhenov i in. [31] wykazali zmiany parametrów sieciowych monokryształów SBN w funkcji składu. Do tego celu wykorzystano dane pomiarowe wyznaczone dla kryształów o różnych składach SBN34, SBN48, SBN61, SBN82. Stwierdzono, że parametr sieciowy a i parametr sieciowy c maleją monotonicznie ze wzrostem zawartości strontu z zależnością wielomianową (rys. 6).



Rys. 6. Zmiany parametru sieciowego niobianu strontowo - barowego $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ w zależności od stężenia strontu wykonane dla proszków (kółka i kwadraty) i monokryształów (wypełnione trójkąty). Liniami przedstawiono dopasowanie do danych proszkowych [31].

W tabeli 2 zebrano wartości parametrów sieciowych niobianu strontowo - barowego uzyskane w różnych laboratoriach. Uwzględniono w niej również rodzaj materiału, skład i stosowaną metodę badawczą.

Tabela 2. Zestawienie wartości parametrów sieciowych dla składów SBN otrzymane różnymi metodami i przy zastosowaniu odmiennych metod badawczych.

Material	Skład	Parametry sieciowe	Metoda pomiarowa (rodzaj promieniowania)	Literatura
Ceramika	SBN61	$a = 12,4504 \text{ \AA}$ $c = 3,9325 \text{ \AA}$	EDS, dyfrakcja neutronów	[30]
Monokryształ	SBN61	$a = 12,456(1)$ $c = 3,936(2)$	XRD (czterokołowy dyfraktometr monokrystaliczny), $\text{MoK}\alpha$	[48]
Cienka warstwa	SBN 75	$a = 12,457 \text{ \AA}$ $c = 3,919 \text{ \AA}$	XRD (dyfraktometr proszkowy)	[49]
Cienka warstwa	SBN 75	$a = 12,453 \text{ \AA}$ $c = 3,928 \text{ \AA}$		
Monokryształ	SBN50	$a = 12,461 \text{ \AA}$ $c = 3,9475 \text{ \AA}$	XRD (czterokołowy dyfraktometr monokrystaliczny), $\text{MoK}\alpha$	[50]
Monokryształ	SBN61	$a = 12,4815 \text{ \AA}$ $c = 7,8856 \text{ \AA}$	Dyfrakcja neutronów	[51]
Monokryształ	SBN34	$a = 12,4968 \text{ \AA}$ $c = 7,9604 \text{ \AA}$		
Monokryształ	SBN61	$a = 12,4566 \text{ \AA}$ $c = 7,8696 \text{ \AA}$	XRD (czterokołowy dyfraktometr monokrystaliczny), $\text{MoK}\alpha$	[52]
Monokryształ	SBN34	$a = 12,4840 \text{ \AA}$ $c = 3,9742 \text{ \AA}$	XRD (czterokołowy dyfraktometr monokrystaliczny), $\text{MoK}\alpha$	[31]
Monokryształ	SBN48	$a = 12,4852 \text{ \AA}$ $c = 3,9566 \text{ \AA}$		
Monokryształ	SBN61	$a = 12,459 \text{ \AA}$ $c = 3,936 \text{ \AA}$		
Monokryształ	SBN82	$a = 12,411 \text{ \AA}$ $c = 3,899 \text{ \AA}$		

W pracach Schefera i Woike [51, 52] stwierdzono oznaki niewspółmiernej modulacji struktury krystalicznej. Wyliczona w tych pracach podwojona wartość parametru c związana jest z wcześniejszymi badaniami [53], w których modulacja struktury krystalicznej opisana była jako dwie sprzężone ze sobą komórki supersieci.

Analiza temperaturowych zmian parametrów sieciowych przedstawiona w kilku wcześniejszych pracach [31, 54 - 56] wykazała, że parametr sieciowy a rośnie niemal monotonicznie ze wzrostem zawartości strontu. Równocześnie parametr sieciowy c maleje do osiągnięcia temperatury przejścia fazowego, a powyżej T_C zaczyna powoli wzrastać liniowo. W pracach [54, 55] przeprowadzonych na monokryształach SBN75 poddano analizie anizotropię rozszerzalności termicznej. Stwierdzono, że w kierunku [001] SBN wykazuje ujemną rozszerzalność termiczną poniżej temperatury przejścia fazowego. Poniżej temperatury krytycznej T_C w ferroelektrycznym kryształu unipolarnym wszystkie dipole w komórce elementarnej ustawiają się w jednym kierunku. Powoduje to niewielką deformację w zakresie nanometrycznym. Deformacja ta maleje wraz ze wzrostem temperatury i zanika po przekroczeniu temperatury krytycznej T_C . Następnie rośnie zgodnie z prawem rozszerzalności termicznej (wpływ anharmoniczności drgań). W kierunku [100] i [010] efekt ten nie występuje. W pracach [54, 55] ujemną rozszerzalność termiczną początkowo próbowano tłumaczyć jako efekt drgań termicznych, jednak później powiązano to z symetrią struktury krystalicznej. Stwierdzono w tych pracach, że położenie atomów niobu oddalonych od środków oktaedów tlenowych powoduje powstanie nieporządku w łańcuchach wzdłuż osi Z .

Zachowanie się oktaedów tlenowych w komórce elementarnej zostało w pełni scharakteryzowane przez Chernaya i in. [50, 57]. Szczegółowa analiza konfiguracji atomów wykonana dla monokryształów niobianu strontowo - barowego o zawartości 50% at. i 75% at. strontu pozwoliła stwierdzić, że długość wiązań Nb - O i odległości pomiędzy atomami tlenu nie ulegają znaczącej zmianie. Natomiast długości wiązań niobu z górnym i dolnym atomem tlenu już się różnią. Różnice te mogą mieć decydujący wpływ na właściwości optyczne. Powoduje to również występowanie dodatkowej oscylacji oktaedów tlenowych co według autorów [52] jest związane z modulacją struktury krystalicznej.

4. Metody otrzymywania monokryształów niobianu strontowo - barowego

Niobian strontowo - barowy nie występuje w przyrodzie, ale jest możliwy do otrzymania pod wieloma postaciami od ceramiek [58, 59] i monokryształów [33, 34, 44] zaczynając, a na cienkich warstwach [49, 60] i kompozytach [61, 62] kończąc.

Do otrzymywania monokryształów stosowana jest zwykle metoda Czochralskiego [35, 63], która pozwala uzyskać materiał dobrej jakości. Jednak głównym problemem tej metody jest odpowiedni dobór parametrów technologicznych wzrostu. Niedokładnie dobrane parametry mogą przyczynić się do wystąpienia striacji. Są to pasma wzrostowe, które ujawniają się w wyniku nierównomiernego rozkładu materiałów wyjściowych oraz domieszek w procesie krystalizacji. Mogą również powstawać w wyniku niedopasowanej rotacji zarodki (związanej z zależnością V/W , gdzie V – prędkość wyciągania, W - prędkość obrotu) oraz konwekcji związanej z wahaniami temperatury we froncie krystalizacji. Zwykle nie stanowią one problemu i otrzymane monokryształy mogą być z powodzeniem wykorzystane w technologii. Jednak w materiałach tlenkowych o potencjalnym zastosowaniu w optoelektronice wystąpienie pasm wzrostowych stanowi poważny defekt. Z tego względu rozpoczęto z powodzeniem próby otrzymywania monokryształów innymi metodami m. in. Bridgmana [44], Stepanova [64, 65] czy topienia strefowego [66]. W metodach tych nie ma rotacji więc zjawisko striacji nie występuje. Jednak metoda Czochralskiego ze względu na swą uniwersalność jest w dalszym ciągu najczęściej stosowana w wielu ośrodkach naukowo - badawczych.

5. Charakterystyka wybranych właściwości fizycznych SBN

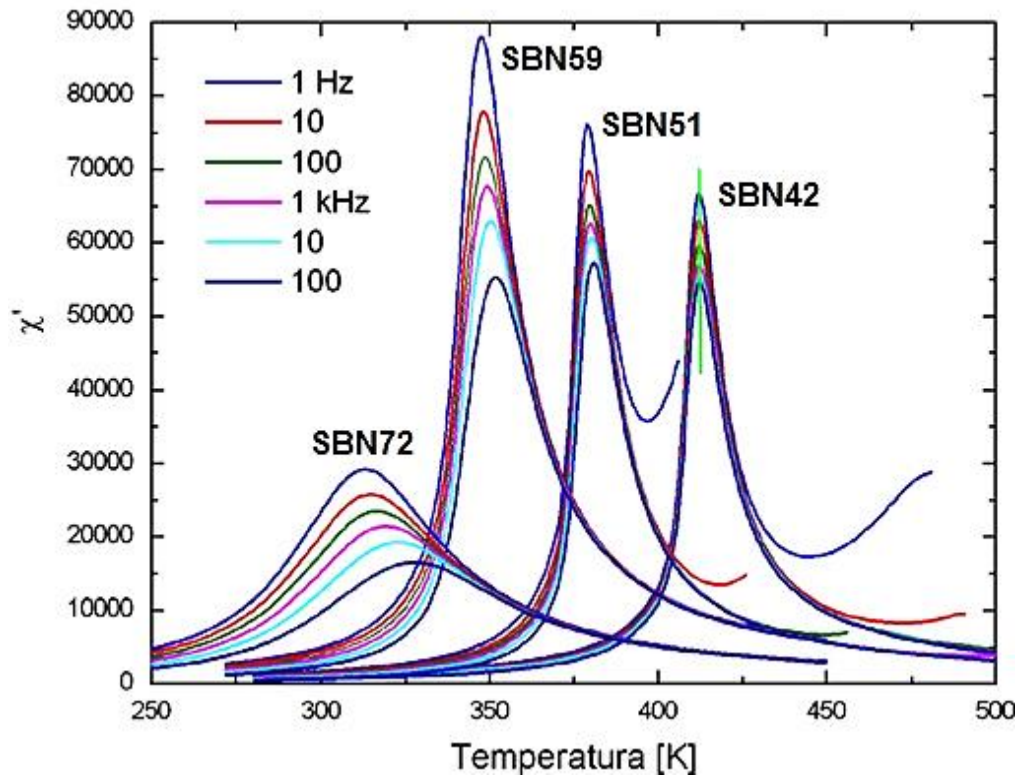
Niobian strontowo - barowy cechuje duży współczynnik piroelektryczny [67 - 69], liniowy współczynnik elektrooptyczny [70 - 72], a także duży efekt fotorefrakcyjny [73 - 75] (tabela 3). Czyni to go jednym z najbardziej atrakcyjnych materiałów kandydujących do zastąpienia przezroczystej ceramiki PLZT.

Wszystkie właściwości fizyczne SBN (elektryczne i optyczne) są ściśle związane ze zorientowanym w kierunku osi Z wektorem polaryzacji (tylko jedna składowa ma wartość niezerową) stąd nazwa ferroelektryk jednoosiowy. Wynika stąd silna anizotropia właściwości SBN [67].

Badania poświęcone właściwościom elektrycznym [29] wykazały, że zależność przenikalności elektrycznej ε w funkcji temperatury zależy od stechiometrii kryształów oraz od częstotliwości pola elektrycznego, w którym dokonano pomiaru. W badaniach tych [29] w przypadku SBN30 nie stwierdzono żadnych zmian przenikalności elektrycznej w funkcji częstotliwości oraz temperatury. Natomiast największe zmiany zaobserwowano dla składu SBN70. Materiał ten przedstawia typowe dla ferroelektryków relaksorowych zachowanie, kiedy to wartość T_C zwiększa się wraz z temperaturą, a maksimum przenikalności elektrycznej maleje przy równoczesnym wzroście częstotliwości pomiarowej [17, 18]. Ogólnie badania te pokazały następującą tendencję - temperatura przejścia fazowego maleje, a maksimum przenikalności elektrycznej rośnie przy wzroście stosunku Sr/Ba [29]. Podobne wnioski i obserwacje stwierdzono w badaniach [33], które dotyczyły zmian podatności elektrycznej $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ w zależności od składu, temperatury oraz częstotliwości pola elektrycznego, w którym dokonano pomiaru (rys. 7).

Tabela 3. Wybrane właściwości niobianu strontowo - barowego [74, 76, 77]

	SBN $x = 0,25$	SBN $x = 0,5$	SBN $x = 0,60$	SBN $x = 0,75$
Gęstość, g/cm ³	5,4			
Twardość w skali Mohsa	5,5			
Zakres przejrzystości, μm	0,30 ÷ 6,00			
Współczynnik załamania	$n_e = 2,2596$, $n_o = 2,3144$ (przy 0,633 μm)	$n_e = 2,2734$, $n_o = 2,3123$ (przy 0,633 μm)	$n_e = 2,2817$, $n_o = 2,3103$ (przy 0,633 μm)	$n_e = 2,2987$, $n_o = 2,3117$ (przy 0,633 μm)
Współczynnik absorpcji, cm ⁻¹	-	-	0,3 (przy 0,44 μm)	-
Współczynnik termooptyczny (dn _e /dT)	-	-	$3,0 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	-
Przewodnictwo cieplne, W * cm ⁻¹ * °K ⁻¹				
w 25°C	-	0,007	-	0,006
w 1370 ÷ 1470°C	-	-	-	0,008
Współczynnik elektrooptyczny, (pm/V)	-	$r_{13} = \sim 180$, $r_{33} = \sim 35$	$r_{13} = 47$, $r_{33} = 235$	$r_{13} = 67$, $r_{33} = 1340$
Współczynnik piezoelektryczny (pm/V)	-	-	$d_{13} = 24,6$, $d_{33} = 140$	-
Współczynnik piroelektryczny (10 ⁻² $\mu\text{C}/\text{cm}^2 \text{ K}$)	3,0	$\sim 6,5$	8,5	31,0
Temperatura Curie, °C	-	121	75	56
Przenikalność elektryczna	118	450	880	3400



Rys. 7. Liniowa podatność elektryczna $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ w zależności od składu, temperatury oraz częstotliwości pola elektrycznego w którym dokonano pomiaru [33].

Występująca w niobianie strontowo - barowym spontaniczna polaryzacja zachodząca w kierunku osi Z powoduje zmianę symetrii w trakcie przejścia fazowego z wysokosymetrycznej fazy paraelektrycznej o grupie punktowej $4/mmm$ do nieskosymetrycznej ferroelektrycznej fazy o grupie punktowej $4mm$ [78]. W trakcie przejścia fazowego z fazy paraelektrycznej do fazy ferroelektrycznej utracona jest centrosymetryczność (grupa punktowa fazy ferroelektrycznej jest podgrupą grupy punktowej fazy paraelektrycznej). Zgodnie z teorią Landaua [79], za zmianę symetrii odpowiedzialny jest parametr nazwany przez autora parametrem porządku η . W przypadku ferroelektryków parametr porządku odpowiada wektorowi polaryzacji (P), który w fazie paraelektrycznej, nieuporządkowanej zmierza do zera, natomiast w fazie ferroelektrycznej, uporządkowanej przybiera wartości różne od zera. Można to przedstawić za pomocą równania:

$$P_s(T) = P_0(T_C - T)^\beta, \text{ dla } T \rightarrow T_C \quad (1)$$

gdzie: P_s – polaryzacja spontaniczna, β - współczynnik krytyczny, T_C - temperatura Curie.

Wykładnik potęgowy występujący w tym równaniu jest nazywany współczynnikiem krytycznym β i jest wielkością ściśle związaną z parametrem porządku. W teorii Landaua dla przejść fazowych ciągłych $\beta = 1/2$. Jest to wartość teoretyczna i wynika ona z rozwinięcia potencjału termodynamicznego w szereg potęgowy względem parametru porządku. Potencjał termodynamiczny opisany jest funkcją ciągłą i w pobliżu punktu krytycznego przyjmuje wartość minimalną.

W niobianie strontowo - barowym współczynnik krytyczny β przyjmuje jeszcze inne wartości co pozwoliło opisać zachodzącą przemianę fazową różnymi modelami fizycznymi. Wartość ta nie jest wartością stałą i zależy od wielu czynników m. in. przyjętych w obliczeniach teoretycznych zamierzonych zmian potencjału termodynamicznego, od stosowanej metody pomiarowej czy też składu badanych kryształów. Dla przykładu w kryształach SBN61 wyznaczono eksperymentalnie współczynnik krytyczny $\beta = 0,14$ [23] co jest dalekie od teoretycznych przewidywań ($\beta = 0,02$) [80], a także od trójwymiarowego modelu Isinga pól przypadkowych ($\beta = 0,349$) [81]).

Dodatkowo zmiana polaryzacji spontanicznej może prowadzić do zmiany fizycznej postaci kryształu (wydłużenie bądź skrócenie) co w wymiarze atomowym przejawia się zmianą parametrów sieciowych. Jest to typowa cecha materiałów ferroelektrycznych, które są niezwykle czułe na to zjawisko. Badania Bhalli i in. [82] pozwoliły na określenie związku polaryzacji spontanicznej z odkształceniem sieci krystalicznej, którego wartość można wyznaczyć na podstawie precyzyjnych pomiarów zmian parametrów komórki elementarnej w funkcji temperatury. Ogólnie zależność tę opisuje się wzorem (2):

$$\frac{c - c_{ekstr}}{c_{ekstr}} \approx P_s^2 \quad (2)$$

gdzie c – zmierzony parametr sieciowy, c_{ekstr} – wartość parametru sieciowego wyznaczona matematycznie, P_s – polaryzacja spontaniczna

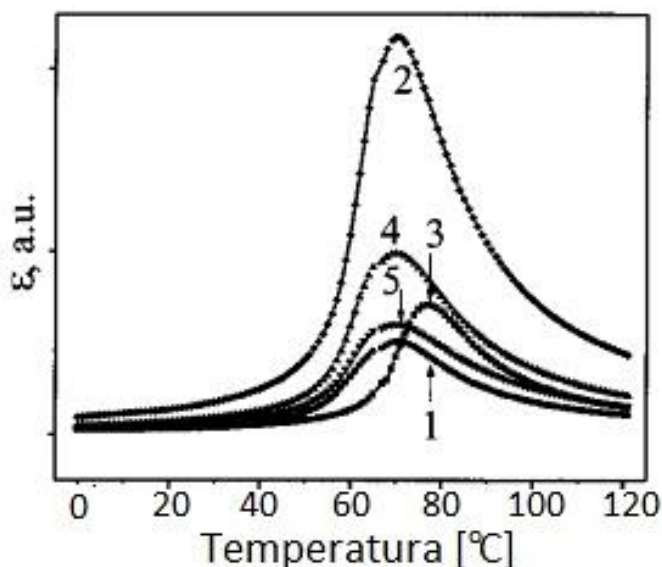
Kolejnym współczynnikiem często wyznaczanym w badaniach niobianu strontowo - barowego jest współczynnik krytyczny γ związany ze zmianą podatności elektrycznej w funkcji temperatury. Na podstawie wcześniejszych badań Uchino i in. [83] (gdzie badano eksperymentalnie zmiany podatności elektrycznej w funkcji temperatury dla $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) i $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN)) po raz pierwszy określono charakter przejścia fazowego na podstawie wartości współczynnika krytycznego γ (dla BaTiO_3 – ferroelektryka z nieciągłą (skokową) przemianą fazową $\gamma \approx 1$. Natomiast dla relaksorów PMN czy PZN współczynnik γ wynosi 1,7). Na tej podstawie stwierdzono, że parametr γ odpowiada przemianie nieciągłej - skokowej, kiedy jego wartość jest równa 1. Natomiast przemiana fazowa ciągła występuje gdy wartość współczynnika γ ma wartość 2 [84].

W późniejszych badaniach [29] przeprowadzonych na próbkach o różnej zawartości strontu stwierdzono, że najniższa wartość γ występuje w SBN40 ($\gamma = 1,2$) sugerując, że przejście fazowe w tym przypadku jest nieciągłe. Natomiast w przypadku SBN70 współczynnik γ jest równy 1,48 co sugeruję, że może zachodzić w nim ciągła przemiana fazowa. Zmienny charakter przejścia fazowego w niobianie strontowo - barowym jest spowodowany nieuporządkowaniem struktury przejawiający się przypadkowym rozmieszczeniu atomów strontu i baru w pozycjach B₁ i B₂ [83, 84].

6. Wpływ domieszkowania na zmianę właściwości SBN

Nie tylko zmiany stechiometrii monokryształów niobianu strontowo - barowego decydują o zmianie właściwości. Istotny wpływ na poprawę właściwości ma także ich domieszkowanie [85, 86]. Zastosowanie procesu domieszkowania może prowadzić do korygowania właściwości lub nawet zmiany stechiometrii kryształu. Na przykład domieszkowanie SBN jonami ceru (Ce) zwiększyło czułość fotorefrakcyjną o dwa rzędy wielkości [87, 88]. Natomiast domieszkowanie jonami K^+ i Na^+ powoduje powstanie nowych monokryształów KNSBN, które mogą być wykorzystane w modulatorach laserów średniej mocy [89, 90].

Domieszkowanie SBN kobaltem (Co) i cerem (Ce) powoduje obniżenie temperatury przejścia fazowego [91, 92]. Stwierdzono, że jony kobaltu podstawiają jony niobu wewnątrz oktaedrów tlenowych tworząc kompleksy CoO_6 . Natomiast jony Ce podstawiają jony strontu (Sr) i baru (Ba) w pozycjach B_1 i B_2 [92]. Podobne przypuszczenia co do obsadzenia pozycji strontu przez atomy Ce przedstawiono w pracy [93]. Badania przenikalności elektrycznej ε w funkcji temperatury [92] wykazały poszerzenie szerokości połówkowej profilu $\varepsilon(T)$, a więc zwiększenie rozmycie przejścia fazowego w zależności od rodzaju stosowanej domieszki. Na rysunku 8 przedstawiono tę zależność dla monokryształu niedomieszkowanego jak i z domieszkami.



Rys. 8. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej dla tej samej częstotliwości 10^3 Hz: (1) niedomieszkowany SBN, (2) SBN: Ce, (3) SBN: Co, (4) SBN: Ce, Co(18), (5) SBN: Ce, Co(35) [90]

Stwierdzono bowiem, że domieszkowanie SBN wieloma jonami powoduje powstawanie dodatkowego ładunku, co z kolei prowadzi do powstawania lokalnych zmian pola elektrycznego powodującego większe nieuporządkowania struktury krystalicznej [92, 94]. Wpływa to również na deformację sieci krystalicznej, która szczegółowo została opisana w pracy [94].

Porównując wpływ domieszki ze zmianą stechiometrii $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ na podstawie dozowania niklem (Ni) stwierdzono [95], że domieszkowanie SBN 1% molowym Ni jest porównywalne ze zwiększeniem zawartości strontu z 0,61 do 0,75 % molowych monokryształów niedomieszkowanych. Badania nad monokryształami domieszkowanymi Ni, Cr, Ce [96] wykazały, że największe straty dielektryczne zarejestrowano w SBN61:Ni, a najmniejsze w SBN61:Cr. Dodanie jako domieszkę jonów ziem rzadkich podobnie jak zwiększanie zawartość strontu w strukturze powoduje obniżenie temperatury przejścia fazowego i jej rozmycie [86, 97, 98].

Ostatnio stosowane domieszkowanie SBN lantanowcami może zwiększyć luminescencyjne właściwości, a to przekłada się na możliwości aplikacyjne [99 – 102]. Oprócz poprawy właściwości optycznych w monokryształach SBN z domieszką erbu (Er^{3+}) stwierdzono, że dodanie 1,1 % molowego Er obniżyło temperaturę przejścia fazowego z 350 K do 315 K [103]. Dodanie tej samej ilości erbu lub europu (Eu) w postaci sproszkowanej o rozmiarze ziaren 200 nm nie powoduje już zmian w temperaturze przejścia fazowego [104]. Można przypuszczać, że niewielkich rozmiarów domieszki lokują się w pustych lukach C i nie powodują żadnych deformacji sieci krystalicznej.

Podsumowując niniejszy rozdział można stwierdzić, że domieszkowanie monokryształów SBN znacząco poszerza możliwości aplikacyjne tych materiałów.

7. Niewspółmierna modulacja struktury krystalicznej SBN

Jeśli w strukturze krystalicznej występuje zaburzenie periodyczności to możemy mieć do czynienia ze zjawiskiem modulacji. Struktury modulowane występują jako współmierne i niewspółmierne. Jeśli okres modulacji jest wielokrotnością wymierną, równoległą do wektora modulacji, okresu struktury bazowej (struktury przed wystąpieniem modulacji) to mamy do czynienia ze strukturą współmierną. Natomiast jeśli okres modulacji zmienia się w sposób ciągły jako funkcja temperatury niezależnie od zmian temperaturowych okresów struktury bazowej to mamy do czynienia ze strukturą niewspółmierną [105].

W przypadku materiałów o strukturze TBW pierwsze badania nad niewspółmiernością przeprowadził na niobianie barowo - sodowym (BNN) Schneck i in. przy użyciu monochromatycznej fotograficznej precesyjnej kamery rentgenowskiej [106]. Na tej podstawie stwierdzono, że podobne zjawiska związane ze strukturą niewspółmiernie modulowaną mogą występować w niobianie strontowo - barowym.

Pierwsza praca dotycząca SBN opublikowana została przez Bursilla i in. [107]. Wykorzystując wysokorozdzielczy transmisyjny mikroskop elektronowy stwierdzono, że w kryształach SBN50 występuje zaburzenia struktury w temperaturze 198 K. Uznano to za objawy przejścia fazowego. Pojawiły się również oznaki niewspółmiernej modulacji w dwóch kierunkach $[110]$ i $[1\bar{1}0]$, to mogło sugerować występowanie dwuwymiarowej struktury modulowanej o symetrii tetragonalnej. Znalezione refleksy były jednak zbyt słabe i trudne do wykrycia. Jednakże przeprowadzone badania pozwoliły na wykrycie dwóch sprzężonych ze sobą komórek supersieci, które tworząc się w tym samym czasie powodują powstanie niewspółmiernej supersieci. Poniżej 198 K nie udało się zarejestrować wysokorozdzielczych obrazów drugiej fazy modulowanej. Również zarejestrowane refleksy satelitarne w SBN nie były tak silne jak w przypadku BNN. Dodatkowo stwierdzono występowanie rozpraszania dyfuzyjnego wzdłuż kierunku $\langle 110 \rangle$.

W tym samym czasie Balagurov i in. [53] wykorzystując metodę czasu przelotu neutronów wykryli obecność refleksów satelitarnych w SBN70. W badaniach prowadzonych w pokojowej temperaturze zaobserwowano refleksy satelitarne 1-, 2- i 3-go rzędu, które znajdowały się na płaszczyźnie $(1\bar{1}0)$. Na podstawie badań temperaturowych stwierdzono, że intensywność refleksów satelitarnych maleje wraz z temperaturą, a w temperaturze 773 K struktura niewspółmiernie modulowana zanika.

Dalsze badania nad tym zjawiskiem prowadzono dla składu kongruentnego – SBN61. W roku 2003 Woike i in. [52], wykorzystując dyfraktometr rentgenowski Kuma z detektorem CCD, stwierdzili modulację struktury. Zaobserwowano występowanie słabych refleksów satelitarnych 1 - go rzędu. Dalsze badania pozwoliły stwierdzić, że modulacja zachodzi na atomach tlenu. Poprzednie badania strukturalne wykonywane przez Chernaya i in. [48] sugerowały, że powodem dezorientacji oktaedrów tlenowych jest przesunięcie atomów niobu w ich wnętrzu. W okresie 2002 - 2008 Schefer i in. [108] prowadząc badania dyfrakcji neutronów na sproszkowanym SBN61 potwierdzili tę tezę, że modulacja związana jest z oktaedrami tlenowymi NbO_6 . Również w tym wypadku wykryto słabe refleksy satelitarne.

W kolejnej pracy Schefera i in. [51] starano się potwierdzić tę tezę dokonując analizy dwóch składów – SBN34 i SBN61. Badania porównawcze pozwoliły stwierdzić, że amplituda modulacji oktaedrów tlenowych redukuje się ze wzrostem stężenia baru w strukturze, a obsadzeniowa modulacja na atomach niobu jest mniejsza niż na atomach tlenu. Badania prowadzono na neutronach ze względu na większą czułość na nieporządek w obsadzeniu poszczególnych pozycji sieci krystalicznej.

W późniejszym okresie prowadzono podobne badania na innych podobnych materiałach z grupy TBW jak niobian wapniowo - barowy (CBN) [109, 110]. Zachodzące w tym materiale zjawisko niewspółmiernej modulacji jest dużo silniejsze niż w SBN, co pozwoli poznać jego istotę i poprzez analogie odnieść się do pozostałych materiałów o strukturze tetragonalnego brązu wolframowego.

8. Zastosowanie monokryształów niobianu strontowo - barowego

Niobian strontowo - barowy dzięki swoim wyjątkowym właściwościom, m. in. dużemu współczynnikowi piroelektrycznemu, liniowemu współczynnikowi elektrooptycznemu, a także dużemu efektowi fotorefrakcyjnemu, niejednokrotnie przewyższających wartościami swoich „konkurentów”, staje się atrakcyjnym materiałem dla zastosowań w nowoczesnej technologii i optoelektronice.

Wysokie współczynniki piroelektryczne oraz elektrooptyczne sprawiły, że niobian strontowo - barowy znajduje zastosowanie w detektorach piroelektrycznych [67, 111] oraz kondensatorach o zmiennej pojemności. Wysokie wartości współczynnika elektrooptycznego pozwalają na zastosowanie ich w holografii. Jako kryształy optycznie sprzęgające fazę fali [112] mogą występować jako holograficzne banki pamięci służące do zapisu informacji [113 - 115]. Współczynnik elektrooptyczny SBN jest znacznie wyższy od tego, który występuje w niobianie litu (LN). Biorąc pod uwagę dotychczasowe możliwości urządzeń optycznych opracowanych na bazie niobianu litu, jak struktury światłowodowe, filtry długości fali elektrooptycznej, kontrolery polaryzacji czy nieliniowe przetwornice o wyjątkowej wydajności, można sądzić, że w niedługiej przyszłości lepsze właściwości SBN zaowocują ich zastosowaniem w urządzeniach elektronicznych.

Z kolei nieliniowe właściwości optyczne SBN zostały wykorzystane w akustooptyce i elektrooptyce do generacji drugiej harmonicznej [116], a także do modulacji elektrooptycznej [117]. Badania nad termooptycznym efektem samoogniskowania pozwoliły na wytwarzanie indukowanych termicznie soczewek dla laserowych układów optycznych [118].

Ostatnio otrzymane wysokie wartości efektu elektrokalorycznego w SBN [119], pozytywnie rokuje na możliwości zastosowania go w agregatach chłodniczych i klimatyzatorach.

Możliwości zastosowania niobianu strontowo - barowego są bardzo szerokie i w dalszym ciągu trwają intensywne badania w tym kierunku.

III. Precyzyjny pomiar parametrów sieciowych

9. Zasady pomiaru parametru sieciowego

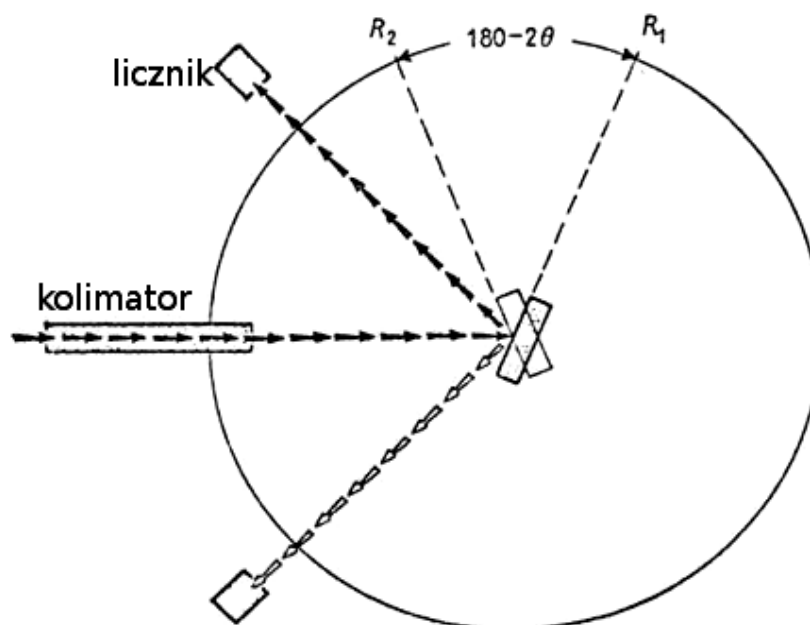
Precyzyjne wyznaczanie parametrów sieciowych od dawna było istotnym problemem zarówno dla rozwoju technik wzrostu monokryształów jak i dla wyznaczania koncentracji domieszek i innych defektów strukturalnych. Jednak dopiero dokładne parametry sieciowe otwierają zupełnie nowe możliwości w badaniach materiałowych. Dotychczas najdokładniejsze wyniki parametrów sieciowych uzyskano dla bezdefektowego monokryształu krzemu. Bezwzględna wartość parametru wyznaczona w temperaturze 293 K przez Härtwiga i in. wynosi $a = 0,54309837 \pm 5,2 \cdot 10^{-8}$ nm [120]. Pozwoliło to na udokładnienie nowych wzorców długości i masy, a także wartości liczby Avogadro i stałej Plancka.

Dokładność wyników pomiarów parametrów sieciowych uzyskiwanych metodami dyfrakcyjnymi jest określona poprzez:

- zdolność do eliminowania lub korygowania niepewności systematycznych
- precyzję i dokładność zlokalizowania pozycji kątowej profilu dyfrakcyjnego poszerzonego poprzez dyspersję spektralną promieniowania w źródle [121]. W tej procedurze konieczna jest analiza rozkładu intensywności wiązki padającej modyfikowanej geometrycznymi i elektronowymi czynnikami [122].

Jedną z nielicznych metod dyfrakcyjnych umożliwiających wyznaczenie bezwzględnych wartości parametrów sieciowych jest metoda wg schematu Bonda [1]. Usuwa ona dotychczasowe problemy, jak błąd niecentryczności i zera goniometru używając nieruchomego licznika rejestracji wiązki dyfrakcyjnej jako monitora pozycji kryształu. Skanowanie profilu dyfrakcyjnego, najczęściej $K\alpha_1$, dla wybranego układu płaszczyzn (hkl) odbywa się dwukrotnie, w dwóch różnych symetrycznych względem wiązki padającej położeniach - R_1 i R_2 (rys. 9), poprzez obrót kryształu wokół osi ω . Wartość kąta θ wynosi:

$$\theta = 90^\circ - \frac{(R_1 - R_2)}{2} \quad (3)$$



Rys. 9. Schemat goniometru Bonda.

Profil linii dyfrakcyjnej nie jest skanowany w całości, a jedynie w zakresie $\pm 0,7 I_{max}$, (gdzie I_{max} oznacza maksymalną amplitudę danego refleksu). Położenie maksimum profilu dyfrakcyjnego I_{max} wyznacza się komputerowo stosując dopasowanie wielomianowe.

Podstawowym warunkiem zastosowania tej metody jest dysponowanie kryształami o bardzo dobrej jakości, na których mogą być rejestrowane refleksy pod kątem θ zbliżonym do 90° . Można wymienić trzy podstawowe czynniki, które mogą stanowić pewne ograniczenia w dokładnym wyznaczeniu kąta θ . Są to: precyzja pomiaru θ , znajomość metrycznej długości promieniowania λ z dużą dokładnością - $\Delta\lambda/\lambda$ oraz stabilność temperatury w trakcie pomiaru.

1. Dla uzyskania precyzji $\Delta d/d = 10^{-6}$, na jaką pozwala metoda Bonda, kąt θ musi być znany z dokładnością co najmniej $1''$, co wynika z różniczkowej postaci prawa Bragga:

$$\left| \frac{\delta d}{d} \right| = \left| \frac{\delta \lambda}{\lambda} \right| + |ctg\theta_B \delta\theta| \quad (4)$$

2. Długość fali promieniowania rentgenowskiego (Ni, Co, Cu, Mn, Cr) jest obecnie znana w układzie metrycznym z dokładnością $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-7} - 10^{-8}$ i stanowi ona miarę

dokładności bezwzględnego pomiaru. Takie pomiary wykonano przy jednoczesnym zastosowaniu interferometrii rentgenowskiej i optycznej (laserowej) [123].

3. Na dokładność temperatury pomiaru mają wpływ zarówno zmiany drgań atomów jak i niestabilność temperatury otoczenia - ΔT . Chociaż w temperaturze pokojowej drgania atomów są rzędu 0,1 – 0,01 Å, to w pomiarze uwzględnione są uśrednione położenia atomów z całego naświetlonego obszaru. Zmiany temperatury otoczenia muszą być analizowane ze szczególną starannością w czasie pomiaru i korygowane poprawkami temperaturowymi.

10. Aberracje pomiarowe

Wiązka promieniowania rentgenowskiego padająca na kryształ nie jest nigdy w pełni monochromatyczna ani zupełnie równoległa, co powoduje powstanie przesunięcia maksimum $\Delta\theta$ skanowanego profilu. Wartość liczbowa $\Delta\theta$ możemy określić jako sumę wszystkich aberracji mających wpływ na to przesunięcie i należy je traktować jako całkowitą niepewność systematyczną. Sumę wszystkich aberracji - $\Sigma \Delta\theta$ wynikającą z geometrii kolimatora, funkcji odbicia kryształu $R(\theta, \lambda)$ oraz asymetrycznej funkcji rozkładu linii emisyjnej $S(\lambda)$ możemy dokładnie wyznaczyć symulując rozkład intensywności w oparciu o dynamiczną teorię rozpraszania promieniowania rentgenowskiego [124, 125]. Przyjmuje się, że rozkład linii emisyjnej $\text{CuK}\alpha$ jest opisany jako superpozycja czterech symetrycznych linii składowych, co przedstawił w swojej pracy H. Berger [122]. Model ten można przedstawić w następujący sposób:

$$S(\lambda) = \sum_{i=1}^4 \frac{Q_i}{1 + \left[\frac{2}{\omega_i} (\lambda - \lambda_i) \right]^2} \quad (5)$$

gdzie: λ – parametr długości fali, Q_i – względna wysokość piku, ω_i – szerokość połówkowa, λ_i – maksimum pojedynczej linii, $i = 1, 2$ dla $K\alpha_1$, $i = 3, 4$ dla $K\alpha_2$

Na rozkład intensywności wiązki ugiętej wpływają zatem: funkcja geometrii kolimatora, rozbieżność wiązki - pozioma D_H i pionowa D_V , funkcja odbicia w kryształach $R(\theta, \lambda)$ wynikająca z dynamicznej teorii rozpraszania promieniowania rentgenowskiego oraz funkcja rozkładu linii emisyjnej $S(\lambda)$. Rozkład intensywności wiązki dyfrakcyjnej z uwzględnieniem wszystkich poprawek wyznacza się jako splot wszystkich powyższych funkcji $I(\theta)$:

$$I(\theta) = \int_0^\infty d\lambda \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\varphi \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\alpha S(\lambda - \lambda_0) D_V(\varphi) D_H(\alpha) R(\lambda, \theta) \quad (6)$$

gdzie:

θ - kątowa pozycja kryształu,

φ - zmienna kątowa w płaszczyźnie pionowej,

α - zmienna kątowa w płaszczyźnie poziomej,

λ_0 – średnia długość fali.

Sposoby wyprowadzania poprawek aberracji, a także stosowane zasady obliczeniowe geometrii wiązki oparto na metodach wcześniej wykorzystywanych w spektroskopii rentgenowskiej. Zasady szczegółowej analizy profilu linii przedstawiono w pracy [121, 126].

11. Poprawki do parametrów sieciowych

Największe znaczenie w określaniu dokładnego położenia linii dyfrakcyjnej ma poprawka związana z załamaniem promieni rentgenowskich na kryształach. Periodyczna gęstość elektronowa w kryształach powoduje zmianę rozkładu prędkości fali w środowisku i załamanie na powierzchni kryształu. Powoduje to odchylenie od kinematycznego kąta Bragga θ_B [126] co ostatecznie daje przesunięcie $\Delta\theta_{ref}$ linii dyfrakcyjnej o wartość rzędu 10^{-5} Å.

Kolejne poprawki dotyczące precyzyjnego określenia położenia maksimum profilu dyfrakcyjnego związane są z kolimacją wiązki rentgenowskiej, dla której rozbieżność kątowa byłaby dużo mniejsza od szerokości połówkowej linii dyfrakcyjnej mierzonej. Istotny efekt powoduje rozbieżność pozioma wiązki rentgenowskiej, która jest rezultatem asymetrii linii emisyjnej. Efekt ten był przez wielu autorów często pomijany z powodu braku dobrego modelu rozkładu spektralnego. Obecnie wykorzystuje się wymieniony wcześniej (5) model Bergera.

W przypadku rozbieżności pionowej dla wiązki rentgenowskiej przesunięcie maksimum linii dyfrakcyjnej ku większym wartościom kąta θ wynika ze zmniejszenia amplitudy fali promieniowania ugiętego wraz z rosnącym kątem rozbieżności pionowej - φ . Zależność tę zaproponował w swojej pracy Großwig [127]. Pomimo tego, że rozbieżność pionowa powodując zmniejszenie amplitudy fali promieniowania ugiętego wprowadza asymetrię linii dyfrakcyjnej $I(\theta)$, to jednak wywołane tym przesunięcie linii $\Delta\theta$ nie zależy od asymetrii linii emisyjnej.

Poza tym na kształt i położenie linii dyfrakcyjnej wpływają: absorpcja promieniowania w kryształach, aberracja dyspersji oraz aberracja polaryzacji Lorentza. Choć mają bardzo mały wpływ na przesunięcie $\Delta\theta$ to stosowane są przy niezwykle dokładnych pomiarach bezwzględnych.

Szczególną uwagę przy wyznaczaniu niepewności systematycznych należy zwrócić na aberrację temperaturową. Dlatego nawet przy bardzo małych różnicach temperatury w pomiarach należy uwzględnić korektę Δa_t w oparciu o współczynnik rozszerzalności termicznej α ($\Delta a_t = \alpha \cdot a_0 \cdot \Delta T$) z dokładnością 10^{-8} Å.

Ostatecznie całkowite przesunięcie refleksu (wymagające korekty w dokładnych pomiarach) wyrażane jest następująco:

$$\Delta\theta = \Delta\theta_{ref} + \Delta\theta_{HD} + \Delta\theta_{VD} + \Delta\theta_s - \Delta\theta_{AC} \quad (7)$$

gdzie: $\Delta\theta_{ref}$ – poprawka na załamanie wiązki promieniowania, $\Delta\theta_{HD}$ – poprawka na rozbieżność poziomą wiązki (w płaszczyźnie obrotu), $\Delta\theta_{VD}$ – poprawka na rozbieżność pionową (osiową), $\Delta\theta_S$ – poprawka członu wolno zmieniającego się z θ lub z λ (dyspersja, całkowite odbicie), $\Delta\theta_{AC}$ – poprawka na absorpcję w kryształach (wartość ujemna)

Bezwzględne wartości poszczególnych poprawek zależą od wielu innych czynników. Należą do nich przede wszystkim jakość i wielkość kryształu, precyzja goniometru, a nawet pozycją ustawienia lampy. Szacunkowe wielkości poprawek przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Szacunkowe wielkości typowych aberracji systematycznych i ich wpływ na wartość parametru sieciowego.

Lp.	Czynniki powodujące aberrację	Oznaczenie	$ \delta a/a $
1	Załamanie	$\Delta\theta_{ref}$	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$
2	Rozbieżność pozioma	$\Delta\theta_{HD}$	$\leq 1 \cdot 10^{-5}$
3	Rozbieżność pionowa	$\Delta\theta_{VD}$	$\leq 5 \cdot 10^{-7}$
4	Absorpcja w kryształach	$\Delta\theta_{AC}$	$\leq 5 \cdot 10^{-7}$
5	Inne absorpcje	$\Delta\theta_A$	$\leq 2 \cdot 10^{-7}$
6	Zależność R wolno zmieniającego się z θ i z λ	$\Delta\theta_S$	$\leq 1 \cdot 10^{-7}$
7	Pochylenie kolimatora	$\Delta\theta_{CT}$	$\leq 1 \cdot 10^{-7}$

Dla uzyskania parametrów sieciowych z precyzją rzędu co najmniej 10^{-5} Å wymagane jest uwzględnienie wszystkich poprawek.

12. Teza i cele badań

Zebrane w przeglądzie literaturowym informacje dotyczące niobianu strontowo - barowego są z konieczności fragmentaryczne. Pozwoliło to jednak na przedstawienie struktury krystalicznej oraz problematyki dotyczącej przemian fazowych zachodzących w ferroelektrykach relaksorowych. Odniesienie się w przeglądzie literaturowym do teorii Landaua miało na celu powiązanie odkształcenia sieci krystalicznej ze złamaniem symetrii w wyniku zmiany parametru porządku η . To umożliwiłoby wyznaczenie współczynnika krytycznego β oraz określenie charakteru przejścia fazowego. Jednak aby móc zarejestrować niezwykle subtelne zmiany zachodzące w strukturze krystalicznej SBN w trakcie przejścia fazowego było niezwykle ważne zastosowanie do pomiarów parametrów sieciowych metody o wysokiej precyzji i dokładności.

Na podstawie przeglądu literatury postawiono następującą tezę pracy:

Wykorzystując rentgenowską technikę Bondy, precyzyjnego pomiaru parametrów sieciowych monokryształów, możliwe jest zaobserwowanie subtelnych zmian strukturalnych oraz określenie charakteru przejścia fazowego niobianu strontowo - barowego $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) w jego całym zakresie składów.

Dla potwierdzenia postawionej tezy zaplanowano realizację następujących szczegółowych celów pracy:

- **dostosowanie metodyki pomiarów dla ferroelektryków relaksorowych i wyznaczenie subtelnych zmian parametrów sieciowych monokryształów SBN o zmiennej stechiometrii w funkcji temperatury,**
- **precyzyjne wyznaczenie temperatury przejścia fazowego T_C na podstawie temperaturowych zmian parametrów sieciowych dla wszystkich składów monokryształów SBN,**
- **określenie charakteru przejścia fazowego i uporządkowania struktury krystalicznej na podstawie odkształcenia sieci krystalicznej i wartości współczynnika krytycznego β ,**
- **udokładnienie struktury krystalicznej fazy ferroelektrycznej i paraelektrycznej oraz scharakteryzowanie zjawisk strukturalnych zachodzących w obszarze przejścia fazowego wpływających na uporządkowanie struktury krystalicznej.**

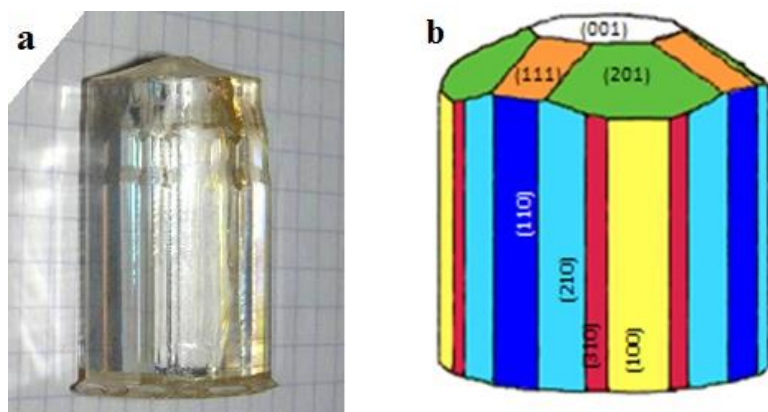
B: Część eksperymentalna

IV: Wyniki badań i analiza zmian strukturalnych monokryształów SBN

13. Materiał badań

Wykorzystane w pracy monokryształy niobianu strontowo - barowego były otrzymane w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME) w Warszawie, w zespole profesora Tadeusza Łukasiewicza. W celu uzyskania jak najlepszej jakości monokryształów wprowadzono do techniki Czochralskiego system chłodzenia podstawy tygla [33].

Proces otrzymywania monokryształów SBN przebiegał w następujący sposób. Reagenty (węglan strontu (SrCO_3), węglan baru (BaCO_3) i tlenek niobu (Nb_2O_5)) w postaci proszków o wysokiej czystości (99,999%) poddawane były wstępnemu podgrzewaniu w piecu oporowym przez 3 godziny w temperaturze 350 °C (dla węglanów) i 1000 °C (dla tlenku niobu). Po wymieszaniu reagentów przez 5 godzin całość podlega homogenizowaniu w piecu o temperaturze 1100 °C przez 20 godzin. Następnie mieszanina ta była poddawana prasowaniu izostatycznemu. Otrzymany w ten sposób materiał ostatecznie przenoszony był do stanowiska Oxypuller 05-03, produkcji francuskiej firmy Cyberstar, wyposażonego w indukcyjny system grzania, w którym przebiegał proces wyciągania monokryształów. Proces przebiegał w atmosferze powietrza z prędkością 1,2 - 3,0 mm/h z zastosowaniem dodatkowej rotacji 3-10 rpm. Następnie monokryształy były studzone w czasie nie krótszym niż 24 godziny. Otrzymano w ten sposób monokryształy o wymiarach: 22 milimetry średnicy i 40 milimetrów długości. W procesie krystalizacji tworzyły się charakterystyczne dla tego typu materiałów 24 niskowskazyńnikowe ścianki boczne równoległe do osi Z (rys. 10).



Rys. 10. Monokryształ SBN61, postać zewnętrzna (a) oraz opis krystalograficzny (b)

Regulacja stechiometrii odbywała się na drodze dobierania odpowiednich proporcji składników wyjściowych. Jednak w ten sposób dość trudno uzyskać dokładny, końcowy skład kryształów. Dlatego rzeczywisty skład monokryształów SBN ostatecznie określono za pomocą metody ICP-OES (spektrometria emisji optycznej ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie)*.

Pełne zestawienie wszystkich składów otrzymanych monokryształów przedstawiono w tabeli 5. W dalszej części pracy w interpretacji wyników, a także w czasie ich porównania z literaturą stosowano nazewnictwo dotyczące składu rzeczywistego (np. ze względu na rzeczywistą zawartość strontu $\text{Sr}_{0,35}\text{Ba}_{0,69}\text{Nb}_2\text{O}_{6,04}$ będzie nazywany SBN35).

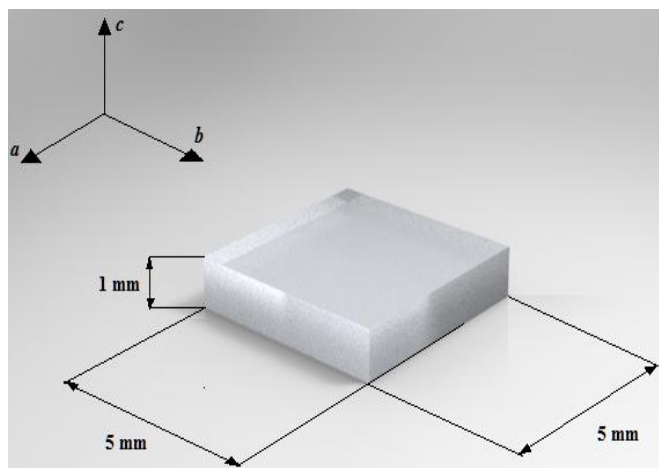
* Metoda ICP-OES - polega na zogniskowaniu wiązki laserowej na badanej próbce materiału co powoduje jego ablację. Podgrzewanie i jonizacja powstałych w ten sposób par powoduje generowanie słupa plazmy, który jest źródłem silnego promieniowania elektromagnetycznego co jest charakterystyczne dla atomów występujących w danej próbce. Analiza zarejestrowanego widma promieniowania pozwala na wyznaczenie składu chemicznego badanej próbki za pomocą spektrometru.

Tabela 5. Porównanie składów nominalnych i rzeczywistych monokryształów SBN

Skład nominalny (obliczany z naważek)	Składy rzeczywiste (wyznaczony metodą ICP-OES)
$\text{Sr}_{0,26}\text{Ba}_{0,74}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN26)	$\text{Sr}_{0,35}\text{Ba}_{0,69}\text{Nb}_2\text{O}_{6,04}$ (SBN35)
$\text{Sr}_{0,35}\text{Ba}_{0,65}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN35)	$\text{Sr}_{0,40}\text{Ba}_{0,60}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN40)
$\text{Sr}_{0,40}\text{Ba}_{0,60}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN40)	$\text{Sr}_{0,42}\text{Ba}_{0,59}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN42)
$\text{Sr}_{0,50}\text{Ba}_{0,50}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN50)	$\text{Sr}_{0,51}\text{Ba}_{0,48}\text{Nb}_2\text{O}_{5,98}$ (SBN51)
$\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN61)	$\text{Sr}_{0,59}\text{Ba}_{0,38}\text{Nb}_2\text{O}_{5,97}$ (SBN59)
$\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN75)	$\text{Sr}_{0,72}\text{Ba}_{0,25}\text{Nb}_2\text{O}_{5,97}$ (SBN72)

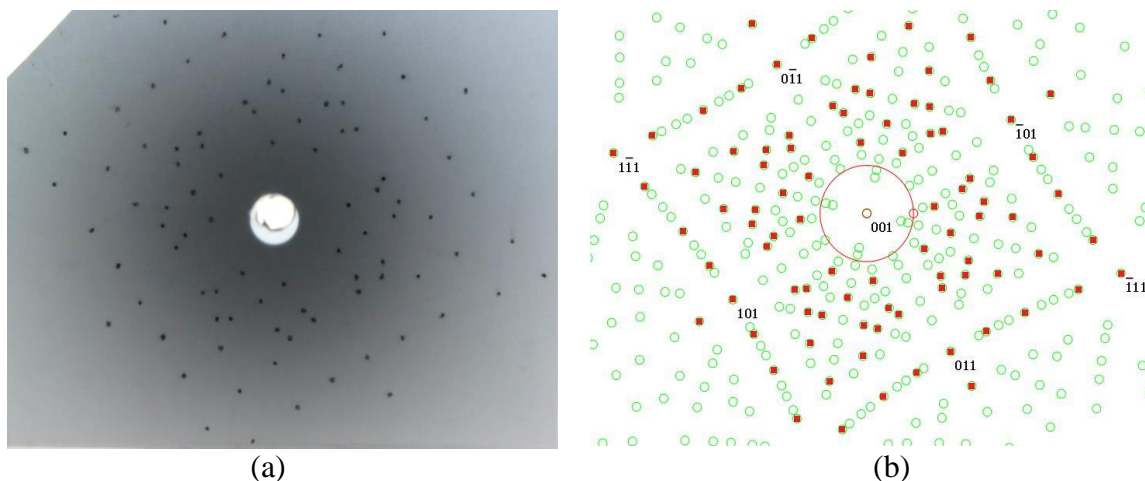
Z obserwacji przeprowadzanych na mikroskopie interferencyjno – polaryzacyjnym wynika, że otrzymane monokryształy są jednorodne optycznie, wolne od striacji i innych niejednorodności [33]. Późniejsze badania otrzymanych monokryształów przeprowadzone przy pomocy topografii rentgenowskiej potwierdziły ich doskonałość strukturalną [128]. Na zarejestrowanych obrazach dyfrakcyjnych nie stwierdzono striacji.

Próbki do badań parametrów sieciowych przygotowane były w kształcie płaskich, cienkich płytek o wymiarach $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ (rys. 11). Zostały wycięte z „litych” monokryształów prostopadle do kierunku [100] i [001]. Pozwalało to na wykorzystanie refleksów symetrycznych do pomiarów rentgenowskich. Powierzchnia próbek była jedynie polerowana mechanicznie na pastach diamentowych do uzyskania przejrzystości. Próbki trawione i wcześniej spolaryzowane nie były wykorzystane w badaniach.



Rys. 11. Płytkę monokryształu SBN przygotowaną do pomiarów parametru sieciowego.

Wszystkie płytki orientowano przy pomocy metody Lauego w geometrii promieni zwrotnych. Na rys. 12 pokazano przykładowy lauegram i jego symulację wykonane dla monokryształu SBN72 w kierunku $[001]$. Symulacja została przeprowadzona przy pomocy oprogramowania CLIP (The Cologne Laue Indexation Program) stosując te same warunki co w pomiarze (odległość kliszy od próbki, wymiary kliszy).

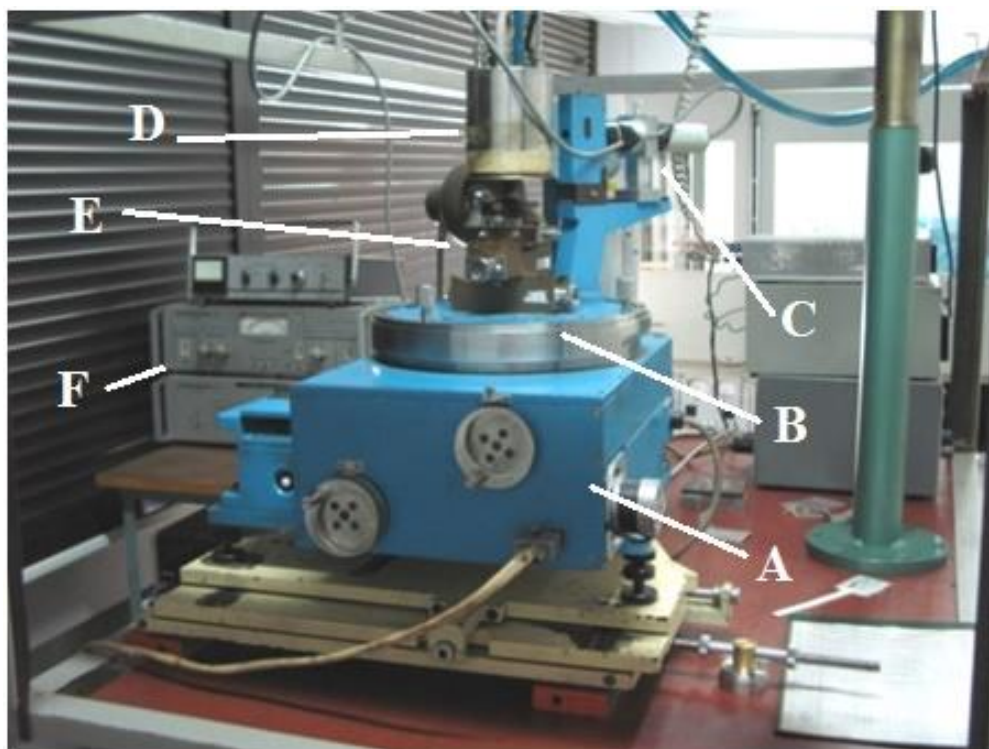


Rys. 12. Lauegram w kierunku $[001]$ dla kryształu SBN75 w geometrii promieni zwrotnych (a) i jego symulacja komputerowa (b). Czerwonymi kwadratami zaznaczono rzeczywisty rozkład plamek

Na zarejestrowanych i wysymulowanych obrazach widać wyraźnie charakterystyczną dla układu tetragonalnego symetrię $4mm$. Widoczna na obrazach czterokrotna oś symetrii (oś Z) była zgodna z kierunkiem wyciągania monokryształów.

14. Metodyka pomiarów parametrów sieciowych

W pomiarach parametrów sieciowych został użyty goniometr wykonany w Zakładzie Doświadczalnym KRIOPAN (już nieistniejącym) Instytutu Niskich Temperatur PAN we Wrocławiu [129, 130].



Rys. 13. Stanowisko pomiarowe, goniometr z umieszczoną nad głowicą goniometryczną komorą temperaturową, A – mechanizm obsługi koła goniometru firmy Carl Zeiss Jena, B - koło podziałowe goniometru, C – licznik scyntylicyjny, D – komora temperaturowa, E - głowica goniometryczna, na której umieszcza się próbkę, F - komputerowy układ sterujący – pomiarowy

Pełne stanowisko pomiarowe składa się z goniometru z układem napędowym oraz komputerowego układu sterującego i pomiarowego (rys. 13). Koło podziałowe firmy Carl Zeiss Jena stanowiące podstawę goniometru pozwala na wyznaczenie położenia kąтового z precyzją 1".

Źródłem promieniowania rentgenowskiego jest standardowa (nie mikroogniskowa) lampa rentgenowska z anodą miedzaną (Cu) o długości fali $\lambda_{K\alpha_1} = 1,54059292 \text{ \AA} \pm 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ \AA}$ [123]. Lampa odchylona jest o kąt 6° względem pionu co powoduje, że wiązka promieni rentgenowskich wychodząca z lampy biegnie

idealnie poziomo względem podstawy stanowiska. Wpływa to na dokładność wyznaczania rozbieżności poziomej wiązki.

Goniometr wyposażony jest w dużą głowicę goniometryczną, która umożliwia pochylanie kryształu w przedziale $\pm 10^\circ$ i przesuw równoległy ± 10 mm w dwóch prostopadłych kierunkach. Umożliwia to precyzyjne wycentrowanie kryształu. Kolimator (niewidoczny na rys. 14) o długości 325 mm z zespołem pionowych i poziomych szczelin na wejściu i wyjściu kolimatora, o wymiarach w przedziale od 0,05 mm do 1 mm, pozwala na precyzyjne ukształtowania geometrii wiązki wychodzącej z lampy. Należy dodać, że decydujący wpływ na rozbieżność poziomą wiązki dyfrakcyjnej ma rozmiar pionowej szczeliny wyjściowej.

Próbki do pomiarów temperaturowych były przyklejane na głowce goniometrycznej klejem wysokotemperaturowym, a następnie umieszczone w komorze temperaturowej. Temperatura w trakcie pomiarów rejestrowana była w sposób ciągły za pomocą termopary Ni-CrNi, a regulację temperatury programowano na sterowniku ATR241 firmy PIXSYS Electronics. Pomiary temperaturowe parametrów sieciowych prowadzono w powietrzu, w zakresie temperatur od 283 do 520 K \pm 1K.

Precyzyjny pomiar parametru sieciowego w metodzie Bonda oparty jest na pojedynczym zwrotnym refleksie, pod wysokim kątem θ , zbliżonym do 90° . Do centrowania kryształu licznik ustawiany jest w możliwie najlepszej pozycji 2θ (rys. 9), która odpowiada refleksowi wybranemu z bazy lub listy wygenerowanych komputerowo refleksów. Z wyboru stosowano refleksy symetryczne, dla których płaszczyzny uginające są równoległe do powierzchni zewnętrznej próbki. Z konieczności jednak czasem stosowano refleksy asymetryczne.

Proces ustawiania i centrowania kryształu prowadzony był ręcznie. Powoduje to jedynie wydłużenie czasu pomiaru, ale nie wpływa negatywnie na jego precyzję. Kryształ był centrowany na pionowych szczelinach 0,25 mm, a odpowiednią intensywność dobierano przy pomocy szczelin poziomych 0,25 – 0,5 mm. Licznik w czasie skanowania jest nieruchomy. Pozycja licznika jest wcześniej starannie dobierana.

Do procesu sterowania, rejestracji profilu i wyznaczenia jego maksimum wykorzystano niekomercyjny program komputerowy. W programie ustawiane są parametry niezbędne do wykonania pomiaru: czas zliczania, krok oraz zakres pomiarowy. Impulsy zbierane przez układ zliczający – rejestrujący Andron (wykonany w IBJ Świerk (dawniej)) trafiają poprzez interfejs do komputera, gdzie na ekranie

można obserwować przebieg profilu szukanego refleksu. Po zsynchronizowaniu całego układu rejestruje się silniejszy refleks $K\alpha_1$. Profile dyfrakcyjne nie są skanowane w całości, a jedynie w zakresie $\pm 0,7 I_{max}$ (gdzie I_{max} oznacza maksymalną amplitudę danego refleksu) z krokiem $0,005^\circ$.

Położenie maksimum refleksu określa się z dopasowania wielomianowego, które jest zaimplementowane w programie komputerowym. Następnie obraca się licznik i kryształ w symetryczne położenie względem wiązki pierwotnej i wykonuje się tę samą procedurę. Z położenia maksimum linii dyfrakcyjnych (R_1 i R_2) w obu położeniach kryształu wyznacza się kąt θ (3), a następnie oblicza się odległość międzypłaszczyznową d_{hkl} (8) i odpowiednie parametry sieciowe a (10) i c (11) stosując równanie kwadratowe dla układu tetragonalnego (9).

Schemat obliczeń jest następujący:

- wyznaczenie kąta θ z położenia maksimum linii dyfrakcyjnych (R_1 i R_2)

$$\theta = 90^\circ - \frac{(R_1 - R_2)}{2} \quad (3)$$

gdzie: R_1 i R_2 - położenie maksimum linii dyfrakcyjnych

- obliczenie odległości międzypłaszczyznowej d_{hkl}

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad \longrightarrow \quad d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \cdot \sin\theta} \quad (8)$$

gdzie: λ – metryczna długość fali promieniowania rentgenowskiego, d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa

- obliczenie parametrów sieciowych

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (9)$$

$$a = \sqrt{d_{hkl}^2 \cdot (h^2 + k^2)} \quad (10)$$

$$c = \sqrt{d_{hkl}^2 \cdot l^2} \quad (11)$$

gdzie: a , c – szukane parametry sieciowe, d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa, h, k, l – wskaźniki Millera dla refleksów użytych w pomiarach.

Ze względu na budowę goniometru, aby wyznaczyć zarówno parametr a jak i c , zmienione musi być położenie wyjściowe próbki. Wykonuje się osobno dwa cykle pomiarowe. Pomiary parametru sieciowego a dla wszystkich składów przeprowadzono stosując refleks $16,0,0$ ($\theta = 80,879^\circ$). Tylko w przypadku SBN72 zastosowano inny refleks $15,4,0$ ($\theta = 73,591^\circ$). Natomiast pomiary parametru sieciowego c dla wszystkich składów przeprowadzono na refleksie 005 ($\theta = 78,146^\circ$).

15. Bezwzględne pomiary parametrów sieciowych

Pomiar bezwzględny z uwzględnieniem poprawek wszystkich aberracji pozwala na uzyskanie rzeczywistych wartości parametrów sieciowych. Ważny jest tu nie tylko aspekt poznawczy, ale umożliwienie porównania monokryształów o zmiennej stechiometrii. Pomiary względne nie wymagają najwyższej dokładności i określają wyłącznie precyzyjne zmiany parametrów sieciowych w funkcji temperatury lub innych niezależnych parametrów. Unika się wówczas pracochłonnego procesu obliczania poprawek. Występujące w monokryształach fluktuacje temperatury, podobnie jak defekty i atomy domieszek, mają znaczący wpływ na wartość parametru sieciowego. Dlatego zwracano szczególną uwagę, aby pomiary były przeprowadzane w jednakowej temperaturze dopuszczając odchylenia na poziomie ± 1 K korygowane poprawką temperaturową.

Bezwzględne wartości parametrów sieciowych uwzględniały wyliczone numerycznie poprawki opracowane na podstawie modelu zaproponowanego przez Hartwiga i Grosswiga [121]. Posiadane oprogramowanie pozwoliło, po wprowadzeniu wszystkich koniecznych danych o materiale (jego strukturze krystalicznej, atomowej i elektronowej), wyliczyć czynniki rozpraszania atomowego, czynniki struktury uwzględniające korektę dyspersji i absorpcji promieniowania rentgenowskiego w kryształach, anizotropowe czynniki Debye’a – Wallera, rzeczywistą i urojoną podatność elektryczną, a także kilka innych, mających mniejsze znaczenie. Kończącym efektem obliczeń numerycznych, była symulacja najbardziej prawdopodobnego kształtu profilu dyfrakcyjnego i całkowite przesunięcie tego refleksu $\Delta\theta$. Następnie wyznaczana była nowa, skorygowana wartość parametrów sieciowych. Procedura ta stosowana była dla wszystkich składów próbek i wszystkich stosowanych refleksów.

Dla określenia niepewności pomiarów parametrów sieciowych w temperaturze pokojowej wykonywano po 10 pomiarów dla a i c . Wyznaczono wartości średnie, niepewności standardowe pomiaru σ i niepewność względną σ/\bar{a} . Pomiary były prowadzone w ustabilizowanej temperaturze $298 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$.

W tabeli 6 i 7 przedstawiono przykładowe wartości parametrów a (tabela 6) i c (tabela 7) dla SBN 40 oraz niepewności pomiarowe (wartości średnie, niepewności standardowe pomiaru σ i niepewność względną σ/\bar{a}).

Wyznaczone wartości niepewności pomiarowych σ są w przybliżeniu takie same jak dla pozostałych składów.

Tabela 6. Zestawienie wyników z 10 pomiarów parametru sieciowego a w temperaturze pokojowej i wyznaczone niepewności pomiarowe dla SBN40

L.p.	Temperatura [K]	Parametr a [Å]	Wartość średnia \bar{a} [Å]	Niepewność standardowa σ [Å]	Niepewność względna σ/a
1	293	12,482398	12,482544	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$
2		12,482519			
3		12,482509			
4		12,482491			
5		12,482614			
6		12,482578			
7		12,482540			
8		12,482513			
9		12,482661			
10		12,482618			

Tabela 7. Zestawienie wyników z 10 pomiarów parametru sieciowego c w temperaturze pokojowej i wyznaczone niepewności pomiarowe dla SBN40

L.p.	Temperatura [K]	Parametr c [Å]	Wartość średnia \bar{c} [Å]	Niepewność standardowa σ [Å]	Niepewność względna σ/c
1	293	3,963218	3,963210	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$
2		3,963221			
3		3,963215			
4		3,963217			
5		3,963198			
6		3,963208			
7		3,963210			
8		3,963193			
9		3,963212			
10		3,963191			

Do tak otrzymanych wyników pomiarów parametrów sieciowych dodano poprawki aberracji systematycznych. W tabelach 8 - 11 przedstawiono przykładowo wyznaczone przez autora wartości poprawek parametrów sieciowych a i c dla dwóch wybranych składników monokryształów SBN35 i SBN59.

Tabela 8. Poprawki wraz z wartościami parametru sieciowego a dla monokryształów SBN35 wyznaczonych dla refleksu $16,0,0$

Wyniki	Przesunięcie refleksu $\Delta\theta$ ["]	Poprawka do parametru sieciowego Δa [Å]	Względny udział poprawki $\Delta a/a$
Refrakcja	-20,045	$1,97 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-5}$
Rozbieżność pozioma	-1,56	$1,53 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-6}$
Rozbieżność pionowa	-1,002	$9,85 \cdot 10^{-6}$	$7,89 \cdot 10^{-7}$
Inne poprawki	-0,047	$4,60 \cdot 10^{-7}$	$3,68 \cdot 10^{-8}$
Absorpcja w kryształach	-0,021	$2,00 \cdot 10^{-7}$	$1,60 \cdot 10^{-8}$
Pochylenie kolimatora	0,035	$-3,50 \cdot 10^{-7}$	$-2,80 \cdot 10^{-8}$
Absorpcja	0,083	$-8,20 \cdot 10^{-7}$	$-6,57 \cdot 10^{-8}$
a zmierzone = 12,486110 [Å] a skorygowane = 12,486332 [Å] $\Delta a/a = 1,78 \cdot 10^{-5}$ $\Delta a = 0,000222$ [Å]			

Tabela 9. Poprawki wraz z wartościami parametru sieciowego c dla monokryształów SBN35 wyznaczonych dla refleksu 005

Wyniki	Przesunięcie refleksu $\Delta\theta$ ["]	Poprawka do parametru sieciowego Δc [Å]	Względny udział poprawki $\Delta c/c$
Refrakcja	-13,417	$6,49 \cdot 10^{-5}$	$1,63 \cdot 10^{-5}$
Rozbieżność pozioma	-2,436	$1,18 \cdot 10^{-5}$	$2,97 \cdot 10^{-6}$
Rozbieżność pionowa	-0,648	$3,13 \cdot 10^{-6}$	$7,88 \cdot 10^{-7}$
Inne poprawki	-0,04	$1,90 \cdot 10^{-7}$	$4,78 \cdot 10^{-8}$
Absorpcja w kryształach	-0,009	$4,00 \cdot 10^{-8}$	$1,01 \cdot 10^{-8}$
Pochylenie kolimatora	0,055	$-2,60 \cdot 10^{-7}$	$-6,55 \cdot 10^{-8}$
Absorpcja	0,068	$-3,30 \cdot 10^{-7}$	$-8,31 \cdot 10^{-8}$
c zmierzone = 3,971120 [Å] c skorygowane = 3,971199 [Å] $\Delta c/c = 2,00 \cdot 10^{-5}$ $\Delta c = 0,000079$ [Å]			

Tabela 10. Poprawki wraz z wartościami parametru sieciowego a dla monokryształów SBN59 wyznaczonych dla refleksu $16,0,0$

Wyniki	Przesunięcie refleksu $\Delta\theta$ ["]	Poprawka do parametru sieciowego Δa [Å]	Względny udział poprawki $\Delta a/a$
Refrakcja	-24,185	$1,94 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$
Rozbieżność pozioma	-1,291	$1,03 \cdot 10^{-5}$	$8,29 \cdot 10^{-7}$
Rozbieżność pionowa	-1,228	$9,83 \cdot 10^{-6}$	$7,89 \cdot 10^{-7}$
Inne poprawki	-0,051	$4,10 \cdot 10^{-7}$	$3,29 \cdot 10^{-8}$
Absorpcja w kryształach	-0,206	$1,65 \cdot 10^{-6}$	$1,32 \cdot 10^{-7}$
Pochylenie kolimatora	0,029	$-2,30 \cdot 10^{-7}$	$-1,85 \cdot 10^{-8}$
Absorpcja	0,094	$-7,50 \cdot 10^{-7}$	$-6,02 \cdot 10^{-8}$
a zmierzone = 12,456760 [Å] a skorygowane = 12,456975 [Å] $\Delta a/a = 1,72 \cdot 10^{-5}$ $\Delta a = 0,000215$ [Å]			

Tabela 11. Poprawki wraz z wartościami parametru sieciowego c dla monokryształów SBN59 wyznaczonych dla refleksu 005

Wyniki	Przesunięcie refleksu $\Delta\theta$ ["]	Poprawka do parametru sieciowego Δc [Å]	Względny udział poprawki $\Delta c/c$
Refrakcja	-15,665	$6,27 \cdot 10^{-5}$	$1,59 \cdot 10^{-5}$
Rozbieżność pozioma	-2,017	$8,08 \cdot 10^{-6}$	$2,05 \cdot 10^{-6}$
Rozbieżność pionowa	-0,775	$3,10 \cdot 10^{-6}$	$7,88 \cdot 10^{-7}$
Inne poprawki	-0,042	$1,70 \cdot 10^{-7}$	$4,32 \cdot 10^{-8}$
Absorpcja w kryształach	-0,036	$1,40 \cdot 10^{-7}$	$3,56 \cdot 10^{-8}$
Pochylenie kolimatora	0,046	$-1,80 \cdot 10^{-7}$	$-4,57 \cdot 10^{-8}$
Absorpcja	0,073	$-2,90 \cdot 10^{-7}$	$-7,37 \cdot 10^{-8}$
c zmierzone = 3,935410 [Å] c skorygowane = 3,935484 [Å] $\Delta c/c = 1,87 \cdot 10^{-5}$ $\Delta c = 0,000074$			

Analizując wartości czynników powodujących aberrację refleksu stwierdzono, że dla wszystkich składów największe znaczenie w udokładnieniu parametrów sieciowych mają poprawki związane z refrakcją i rozbieżnością poziomą wiązki.

Zsumowanie wartości poprawek, dla niobianu strontowo - barowego o składzie rzeczywistym $\text{Sr}_{0,35}\text{Ba}_{0,69}\text{Nb}_2\text{O}_{6,04}$, powoduje zwiększenie względnej wartości parametru sieciowego a i c odpowiednio o $\Delta a = 0,000222 \text{ \AA}$ i $\Delta c = 0,000079 \text{ \AA}$. Podobne wartości poprawek uzyskano dla składu $\text{Sr}_{0,59}\text{Ba}_{0,38}\text{Nb}_2\text{O}_{5,97}$. Jednak w tym przypadku względne wartości parametru sieciowego a i c zostały zwiększone odpowiednio o $\Delta a = 0,000215 \text{ \AA}$ i $\Delta c = 0,000074 \text{ \AA}$. Wyznaczone dla pozostałych składów wartości poprawek są do siebie zbliżone.

Podsumowując tę część pracy, dotyczącej wyznaczenie bezwzględnych wartości parametrów sieciowych, trzeba podkreślić, że tak otrzymane wyniki są wartościami modelowymi. Nieuwzględnienie niepewności systematycznych (poprawek) może powodować odstępstwo od modelowych wartości parametrów sieciowych o milionowe części nanometra. Dzięki temu na podstawie odstępstw od wartości modelowych możliwe będzie wyznaczenie ilości domieszek i defektów w strukturze krystalicznej.

16. Analiza parametrów sieciowych w funkcji składu

Uwzględnienie w pomiarach parametrów sieciowych poprawek aberracji spowodowanych przesunięciem profilu dyfrakcyjnego pod wpływem niepewności systematycznych pozwoliło nie tylko na poznanie dokładnych wartości parametrów sieciowych dla wszystkich składów badanych monokryształów, ale również posłużyło wyznaczeniu zależności zmian parametrów sieciowych w funkcji składu.

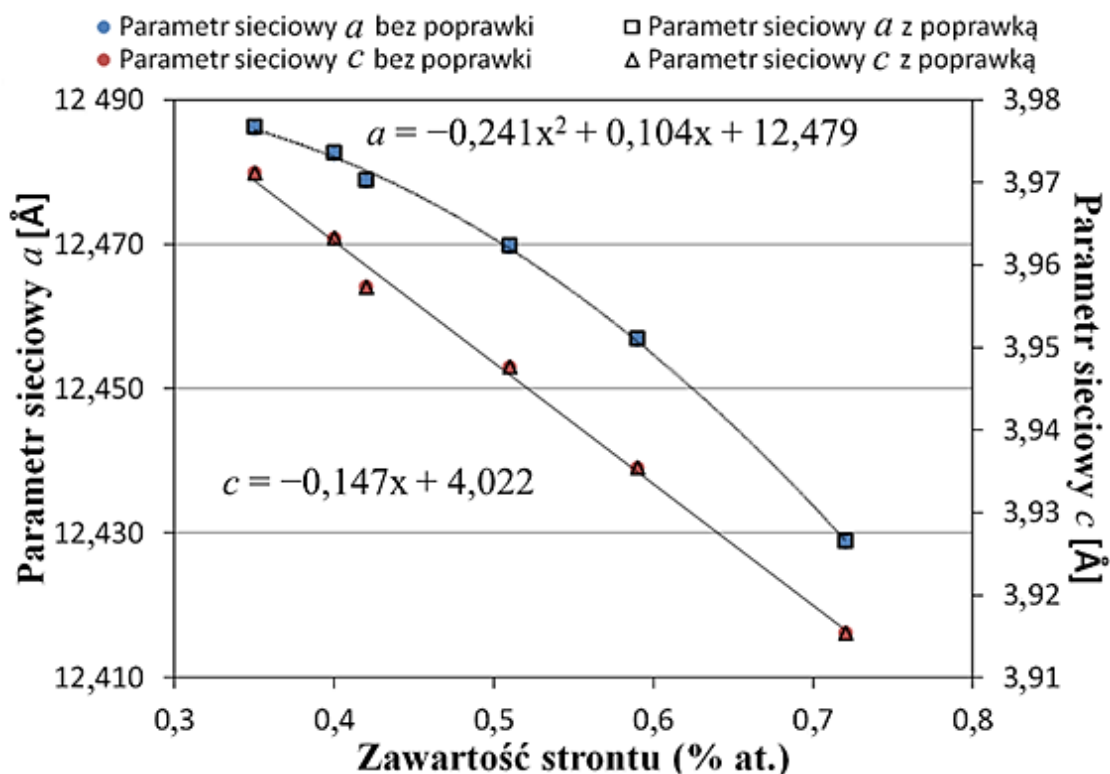
W tabeli 12 przedstawiono zestawienie bezwzględnych wartości paramentów sieciowych (z poprawkami) a i c w zależności od rzeczywistego składu monokryształów. Wyznaczone dla różnych składów poprawki do parametru sieciowego są zbliżone i po uśrednieniu wynoszą odpowiednio: a [Å] $\pm 22,30 \cdot 10^{-5}$ i c [Å] $\pm 7,55 \cdot 10^{-5}$ co rzeczywistości stanowi niepewności systematyczne pomiaru.

Tabela 12. Wartości bezwzględnego pomiaru parametrów sieciowych wraz z poprawkami w funkcji koncentracji strontu

Skład rzeczywisty	Parametr sieciowy a [Å]	Poprawka do parametru sieciowego Δa [Å]	Parametr sieciowy c [Å]	Poprawka do parametru sieciowego Δc [Å]
SBN35	12,48633	0,00022	3,971199	0,000079
SBN40	12,48276	0,00022	3,963288	0,000078
SBN42	12,47892	0,00022	3,957377	0,000077
SBN51	12,46979	0,00021	3,947655	0,000075
SBN59	12,45697	0,00021	3,935484	0,000074
SBN72	12,42901	0,00026	3,915450	0,000070

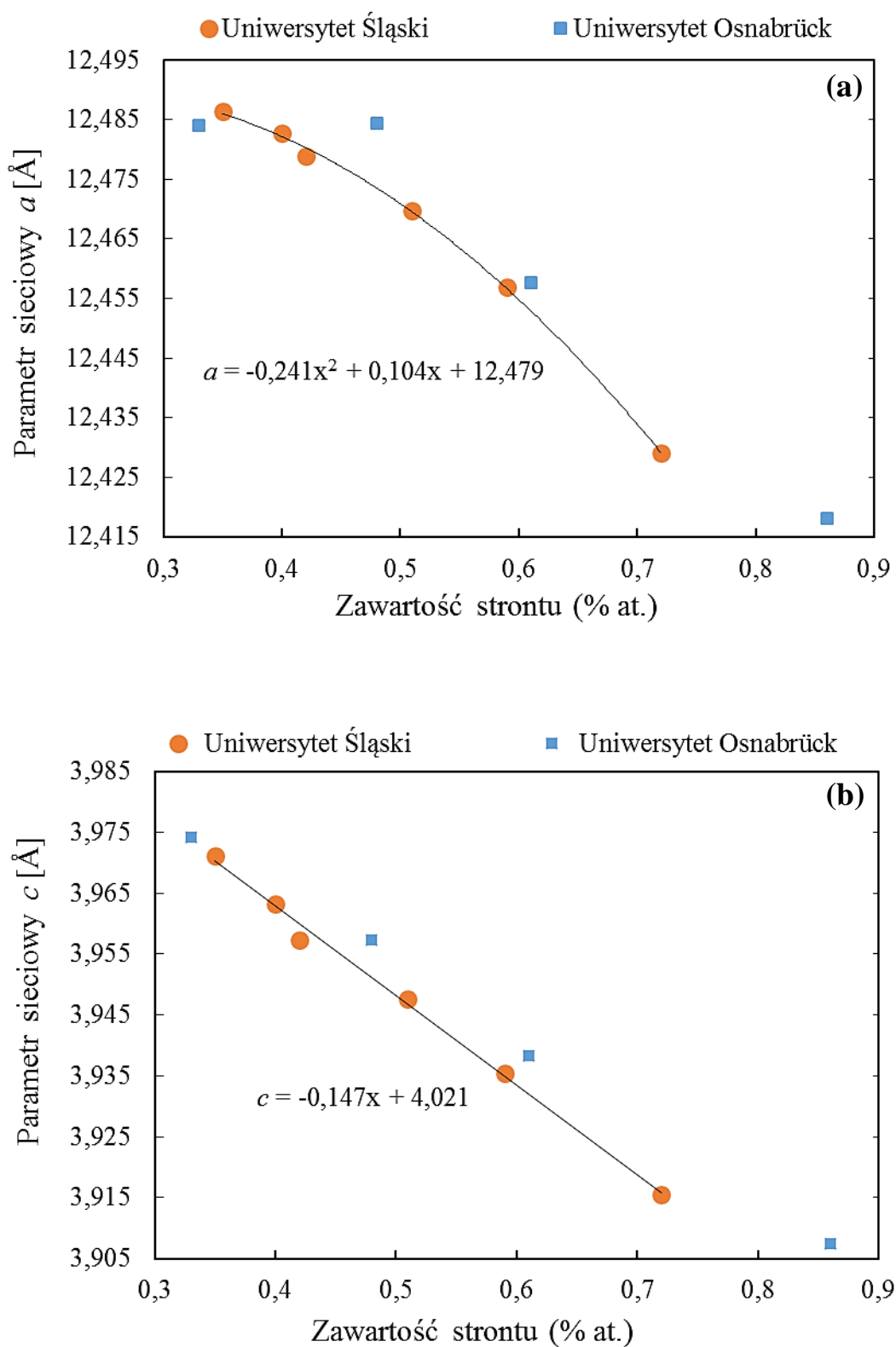
Niepewności systematyczne w przypadku SBN72 są nieznacznie większe. Jest to niewątpliwie związane z występującym blisko temperatury pokojowej (310 K) przejściem fazowym. Spowodowało to rozmycie i osłabienie standardowo używanego w pomiarach refleksu $16,0,0$. Dlatego w tym przypadku konieczne było zastosowanie refleksu $15,4,0$ o mniejszym kącie $\theta = 73,591^\circ$. Dla zobrazowania uzyskanych wartości

sporządzono wykres zmian parametrów sieciowych (rys. 14) z uwzględnieniem poprawek, jak i bez nich, w zależności od stężenia strontu. Na przedstawionym wykresie nie można jednak stwierdzić żadnych odstępstw. Widać, że zarówno parametr a jak i c maleją ze wzrostem ilości strontu w roztworze stałym. Wyznaczone poprawki, podobnie jak niepewności pomiarowe, mieszczą się w granicach oznaczenia punktu.



Rys. 14. Wartości parametrów sieciowych z poprawkami i bez poprawek wyznaczone dla monokryształów SBN w funkcji koncentracji strontu. Oznaczenia punktów mieszczą się w granicach niepewności pomiarowej.

Parametr a maleje zgodnie z funkcją kwadratową $a = -0,241x^2 + 0,104x + 12,479$. Natomiast parametr c maleje zgodnie z funkcją liniową $c = -0,147x + 4,022$ [56]. Różnice w charakterze zmian parametrów sieciowych w zależności od stężenia strontu mogą być związane z dużą dysproporcją pomiędzy parametrami a i c komórki elementarnej. Analiza zmian parametrów sieciowych w zależności od stężenia strontu przedstawiono wcześniej w pracy Podlozhenova i in. [31]. Na rysunku 15 przedstawiono porównanie otrzymanych przez autora wartości parametrów sieciowych wyznaczonych w laboratorium Uniwersytetu Śląskiego z wartościami otrzymanymi przez Podlozhenova na Uniwersytecie Osnabrück.



Rys. 15. Porównanie wartości parametrów sieciowych a (a) i c (b) monokryształów SBN wyznaczonych w laboratorium Uniwersytetu Śląskiego i otrzymanych przez Podlozhenova na Uniwersytecie Osnabrück.

Podany przez Podlozhenova charakter zmian nieznacznie odbiega od przebiegu przedstawionego wcześniej przez autora na rysunku 14. Najbardziej widoczne różnice są w przebiegu parametru sieciowego a (rys. 15a). Natomiast wartości parametru sieciowego c otrzymane w obu ośrodkach badawczych mają już zbliżony, prostoliniowy przebieg. Powodem zaistniałych różnic mogło być to, że charakter zmian przedstawiony przez Podlozhenova były opracowany na podstawie wartości parametrów sieciowych wyznaczonych dla innych składów monokryształów SBN tj. SBN33, SBN48, SBN61 i SBN86. Należy również zaznaczyć, że badania te przeprowadzono przy użyciu czterokołowego dyfraktometru rentgenowskiego o znacznie mniejszej precyzji wyznaczania parametrów sieciowych niż w przypadku metody Bonda.

Otrzymane przez autora wartości parametrów sieciowych zostały porównane z innymi danymi literaturowymi. W tabeli 13 przedstawiono wartości parametrów sieciowych dla różnych składów SBN zaczerpnięte z bazy ICSD otrzymane metodami rentgenowskimi.

Tabela 13. Zestawienie parametrów sieciowych SBN zaczerpnięte z bazy ICSD

Skład	Parametr sieciowy a [Å]	Parametr sieciowy c [Å]	Baza ICSD	Odnosnik literaturowy
$\text{Sr}_{0,86}\text{Ba}_{0,14}\text{Nb}_2\text{O}_6$	12,4179(9)	3,9074(5)	#240390	Podlozhenov i in. [31]
$\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,27}\text{Nb}_2\text{O}_{5,78}$	12,4302(4)	3,9134(1)	#22275	Carruthers i in. [36]
$\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{Nb}_2\text{O}_6$	12,445(4)	3,935(2)	#90136	Chernaya i in. [57]
$\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$	12,456(1)	3,936(2)	#85096	Chernaya i in. [48]
$\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$	12,4575(7)	3,9382(3)	#240389	Podlozhenov i in. [31]
$\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$	12,461(2)	3,9475(3)	-	Chernaya i in. [50]
$\text{Sr}_{0,48}\text{Ba}_{0,52}\text{Nb}_2\text{O}_6$	12,4844(5)	3,9572(3)	#240388	Podlozhenov i in. [31]
$\text{Sr}_{0,33}\text{Ba}_{0,67}\text{Nb}_2\text{O}_6$	12,4840(4)	3,9742(3)	#240387	Podlozhenov i in. [31]

Przedstawione w tabeli 13 wartości parametrów sieciowych dotyczą tylko i wyłącznie monokryształów otrzymanych metodą Czochralskiego. Parametry przedstawione w pracach Podlozhenova i in. [31] i Chernaya i in. [48, 50, 57] zostały wyznaczone przy pomocy czterołowej dyfraktometrii. W pomiarach nie stosowano metrycznej długości fali, co może pośrednio wpływać na występujące różnice pomiędzy wartościami wyznaczonymi w pracy, a wartościami literaturowymi. Rzeczywiste składy mierzonych przez autora monokryształów nie pokrywają się ze składami przedstawionymi w tabeli 13. Mimo to otrzymano zgodność wyników do trzech miejsc znaczących pomimo różnicy składów wynoszącej 1-2 % atomowe strontu, co zauważalne jest w przypadku parametru a , który charakteryzuje się dużym rozmiarem. Najbardziej widoczne jest to w przypadku porównania wyników uzyskanych przez Chernaya i in. [48] dla SBN61 ($a = 12,456(1) \text{ \AA}$) i wartości uzyskanych przez autora pracy dla SBN59 ($a = 12,45697 \text{ \AA}$). Jednak największe różnice przy porównywaniu parametrów sieciowych różnych składów można zaobserwować dla parametru c . W tym wypadku zgodność między wartościami wyznaczonymi w pracy z wartościami literaturowymi wynosi dwa miejsca znaczące.

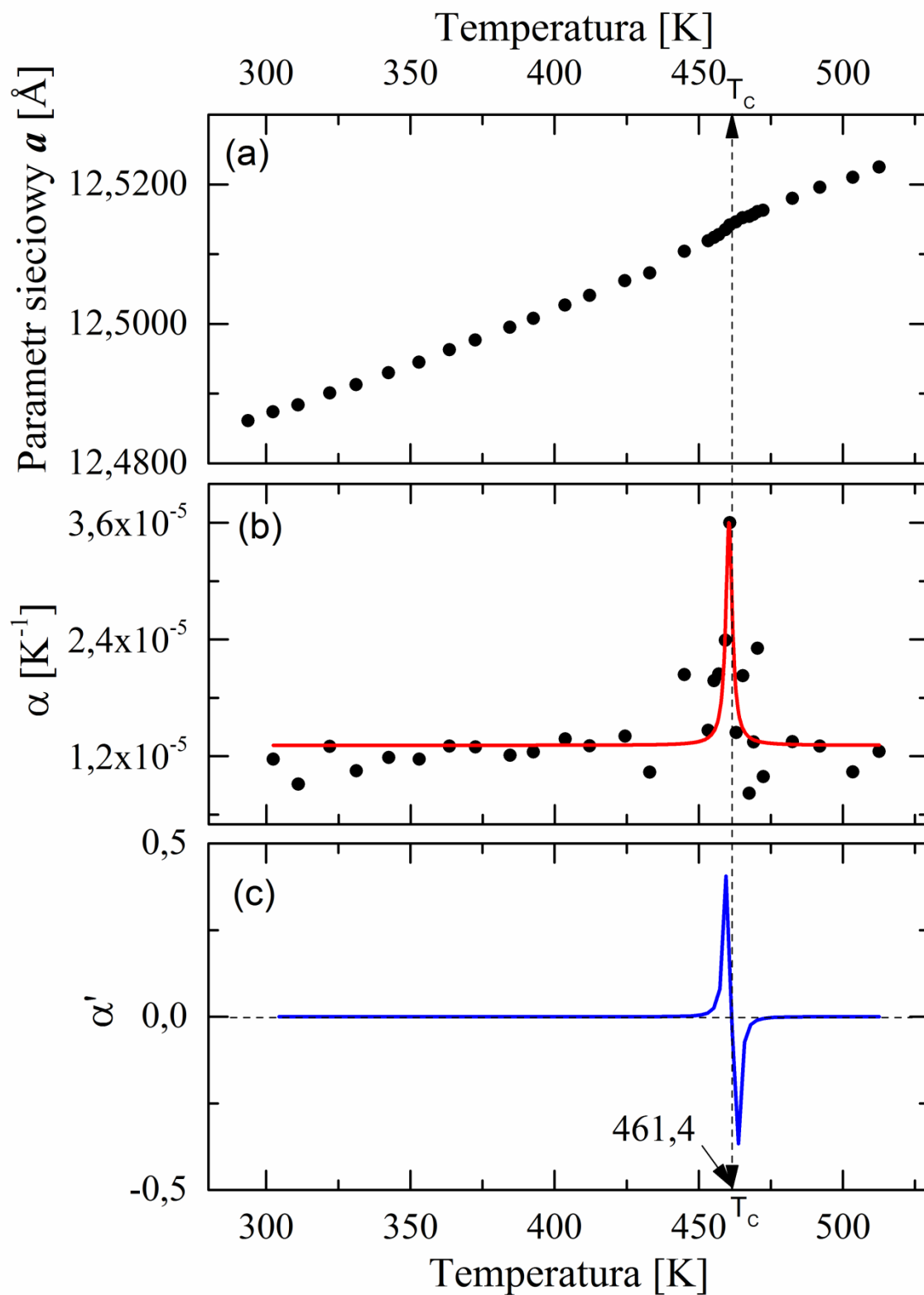
Podsumowując można stwierdzić, że wyznaczone przez autora pracy zależności zmian parametru sieciowego w funkcji stężenia atomowego strontu mogą pozwolić na precyzyjne określenie składu roztworu stałego $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ tylko na podstawie zmierzonych wartości a i c [56].

17. Analiza zmian parametrów sieciowych w funkcji temperatury

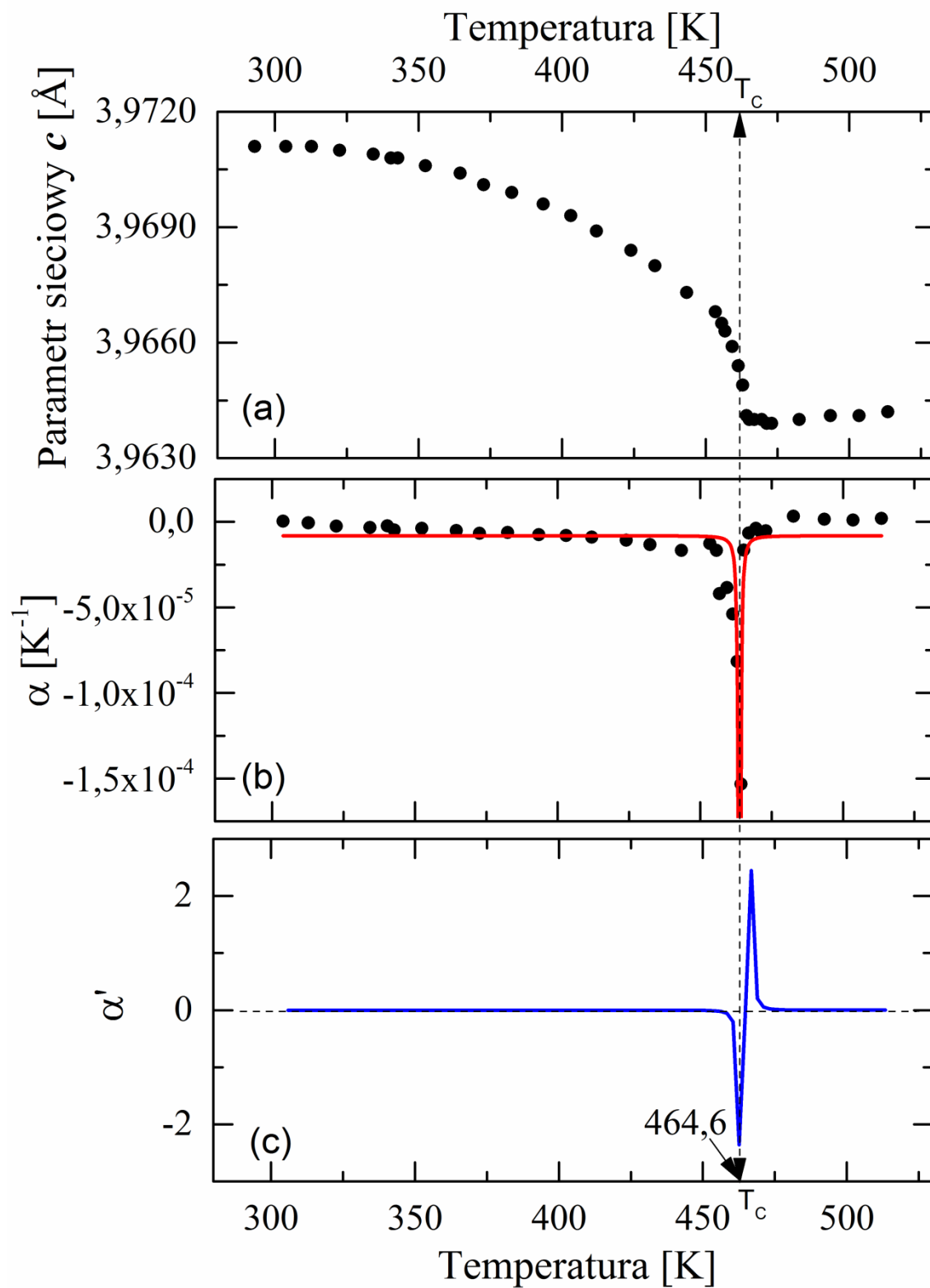
Jak już wspomiano w przeglądzie literaturowym niobian strontowo - barowy jest dość nietypowym relaksorem. Materiały te charakteryzują się bowiem występowaniem rozmytej przemiany fazowej z fazy paraelektrycznej do fazy ferroelektrycznej. Dlatego też przeprowadzenie precyzyjnych pomiarów parametrów sieciowych monokryształów w funkcji temperatury miało na celu wyznaczenie temperatury przejścia fazowego oraz zaobserwowanie charakteru przemiany fazowej dla różnych składów stechiometrycznych.

Do pomiarów temperaturowych wykorzystano próbki o dobrze określonych w temperaturze pokojowej parametrach bezwzględnych, które wcześniej nie były wygrzewane ani polaryzowane. Pomiary temperaturowe parametrów sieciowych prowadzono w powietrzu w zakresie temperatur od 283 K do 520 K \pm 1K. Były to pomiary względne, stąd zrezygnowano z wyprowadzenia poprawek aberracji. Pomiar był też utrudniony ze względu na spadek intensywności refleksu wraz ze wzrostem temperatury. Trudno więc było utrzymać precyzję pomiaru na poziomie metody Bonda.

Analizę wyników pomiarów parametrów sieciowych badanych monokryształów $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ w funkcji temperatury przedstawiono szczegółowo na przykładzie SBN35 na rysunku 16 - 17. Analizując otrzymane wyniki stwierdzono, że parametr sieciowy a rośnie niemal monotonicznie wraz ze wzrostem temperatury (Rys 16a). Nie obserwuje się przy tym wyraźnych zmian w przebiegu zależności $a(T)$ świadczących o występowaniu przemiany fazowej. Dlatego też w dalszej kolejności sporządzano wykresy zmiany rozszerzalności termicznej $\alpha = 1/a \cdot da/dT$ (rys. 16b) i pochodnej tego parametru ($d\alpha/dT$) (rys. 16c) w funkcji temperatury. Na tych wykresach widać już wyraźnie miejsce, w którym zachodzi przemiana fazowa. Sygnałizuje to linia przerywana (rys. 16) przechodząca przez punkt maksimum zależności $\alpha(T)$ (rys. 16b), a także przez miejsce zerowe zależności $d\alpha/dT$ w funkcji temperatury (rys. 16c). Wyznaczona w ten sposób temperatura T_C wynosiła 461,4 K. Opracowanie zależności zmian rozszerzalności termicznej w funkcji temperatury pozwoliło na określenie wartości współczynnika $\alpha = 12,6 [10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}]$ (w przedziale temperatur od 293 do 323 K).



Rys. 16. Wykresy zmian temperaturowych SBN35: (a) parametru sieciowego a oraz (b) współczynnika rozszerzalności termicznej α i (c) $d\alpha/dT$, widocznych na niższych fragmentach rysunku.



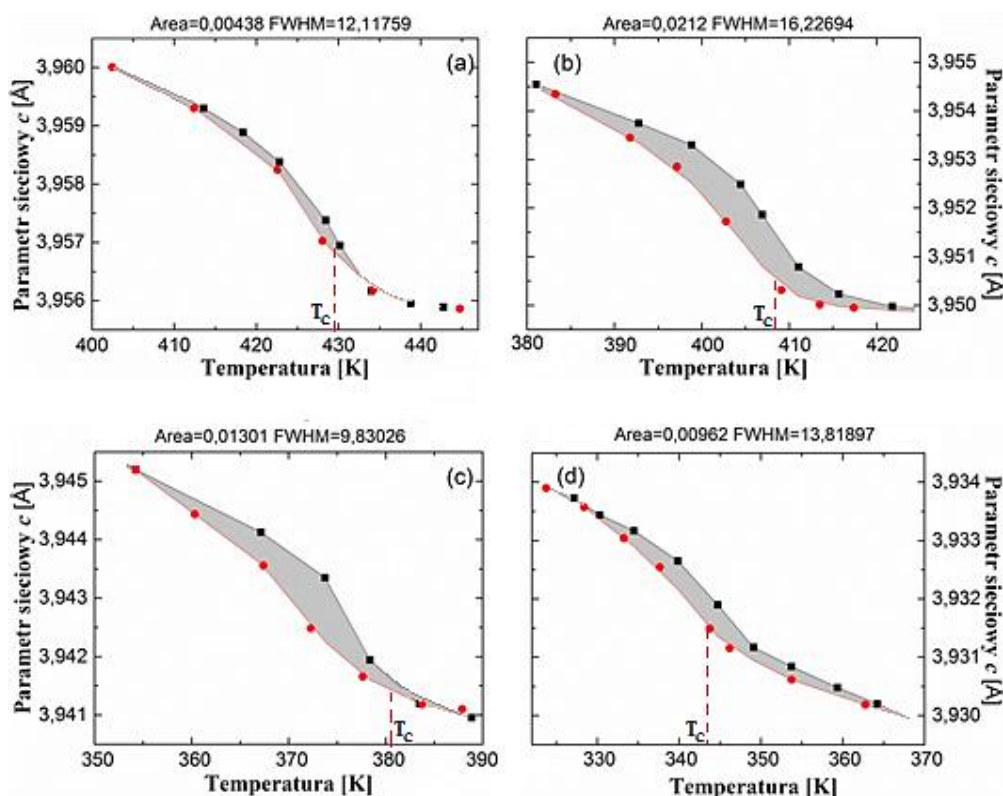
Rys. 17. Wykresy zmian temperaturowych SBN35: (a) parametru sieciowego c oraz (b) współczynnika rozszerzalności termicznej α i (c) $d\alpha/dT$, widocznych na niższych fragmentach rysunku.

Podobną analizę wyników przeprowadzono dla parametru sieciowego c . Przebieg zależności $c(T)$ jest już inny niż w przypadku zmian parametru sieciowego a . Parametr sieciowy c maleje wraz ze wzrostem temperatury, aż do miejsca, w którym zachodzi przemiana fazowa (rys. 17a). Dla składu SBN35 obserwujemy „skokową” zmianę parametru sieciowego w temperaturze T_C . Dokładną wartość tej temperatury wyznaczono podobnie jak dla parametru sieciowego a , tj. poprzez wyznaczenie zależności zmiany rozszerzalności liniowej α (rys. 17b) i pochodnej tego parametru ($d\alpha/dT$) (rys. 17c) w funkcji temperatury. Wyznaczona w ten sposób temperatura wyniosła 464,4 K. Opracowanie zależności zmian rozszerzalności termicznej w funkcji temperatury pozwoliło na określenie wartości tego parametru $\alpha = -3,4 [10^{-6} \cdot K^{-1}]$ (dla przedziału temperatur od 293 do 323 K).

Wyznaczenie temperaturowej zależności parametrów sieciowych poniżej T_C pozwoliło zaobserwować anizotropię rozszerzalności termicznej. Stwierdzono, że wzdłuż osi Z występuje ujemna rozszerzalność termiczna w kierunku $[001]$ (rys. 17b), a dla parametru a wartość ta rośnie w kierunku $[100]$ i $[010]$ (rys. 16b). Maksimum / minimum liniowej rozszerzalności termicznej występuje tylko w temperaturze przemiany fazowej. W dalszej części rozdziału zostanie to szczegółowo omówione i porównane z literaturą.

W przypadku temperaturowych badań parametrów sieciowych c przeprowadzono również pomiary w cyklu grzania i chłodzenia. Na tej podstawie stwierdzono, że zależności zmian parametrów sieciowych nie mają takiego samego przebiegu w czasie chłodzenia jak w przypadku grzania – powstaje swoistego rodzaju pętla. Pomiary w czasie chłodzenia zostały wykonane w zakresie ± 25 K licząc od temperatury, w której następowała przemiana fazowa. Na wykresie (rys. 18) przedstawiono pętle zmian parametrów sieciowych dla monokryształów o czterech różnych stężeniach strontu.

Na podstawie przedstawionych pętli zmian parametru sieciowego c w funkcji temperatury stwierdzono, że ich kształt nie zależy od zawartości strontu w strukturze krystalicznej. Dla pierwszych dwóch składów SBN40 i SBN42 (rys. 18a i rys. 18b) pętla zmian parametrów sieciowych poszerza się w kierunku osi x (temperatura) i osi y (parametr sieciowy). Następnie dla kolejnych dwóch składów, tj. SBN51 i SBN59 (rys. 18c i rys. 18d) ponownie się zmniejsza.

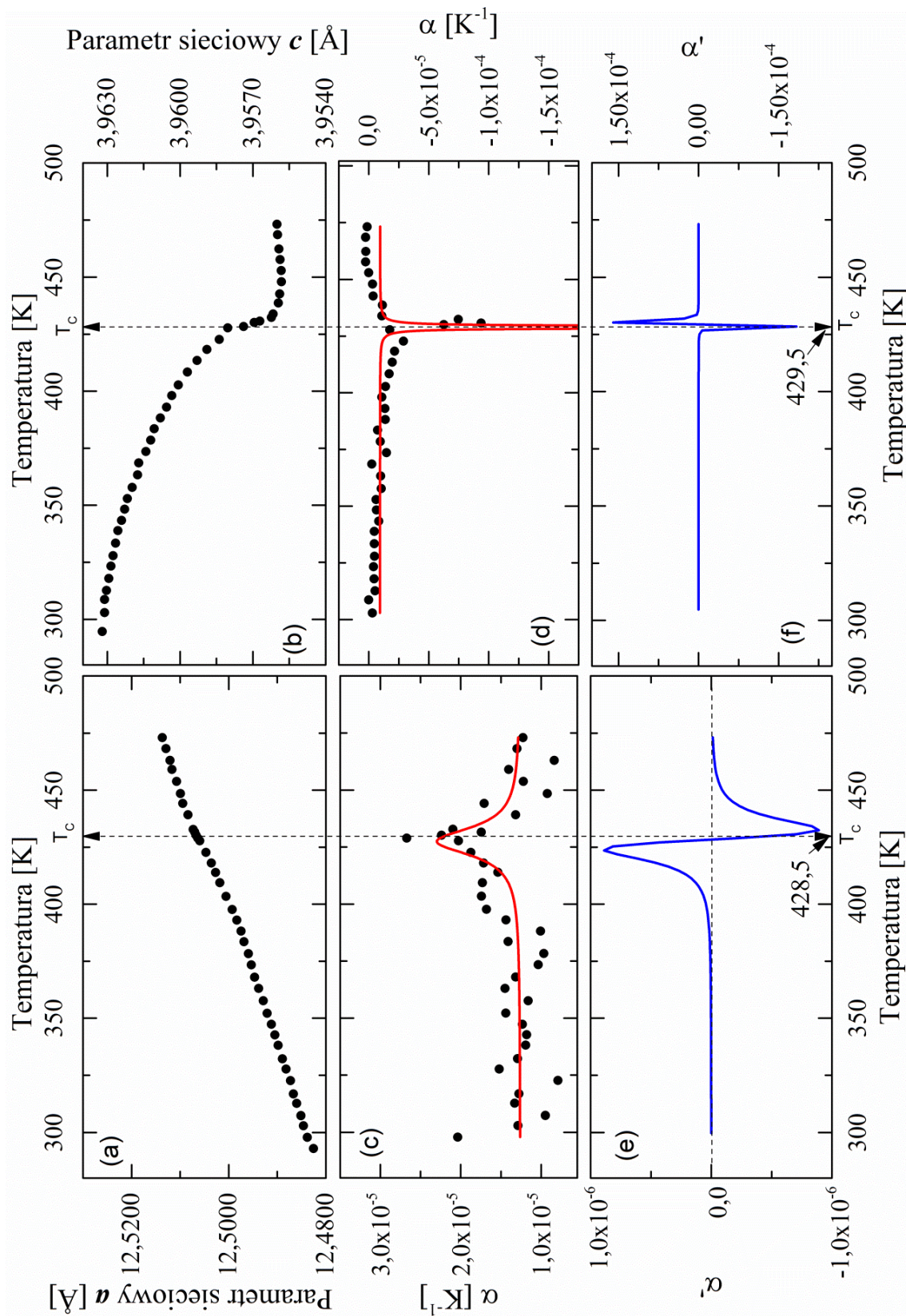


Rys. 18. Pętle zmian parametru sieciowego c w funkcji temperatury dla SBN40 (a), SBN42 (b), SBN51 (c) i SBN59 (d). ■ wartości parametrów sieciowych zmierzonych w czasie grzania ● wartości parametrów sieciowych zmierzonych w czasie chłodzenia. Czerwoną linią przerywaną zaznaczono temperaturę przejścia fazowego

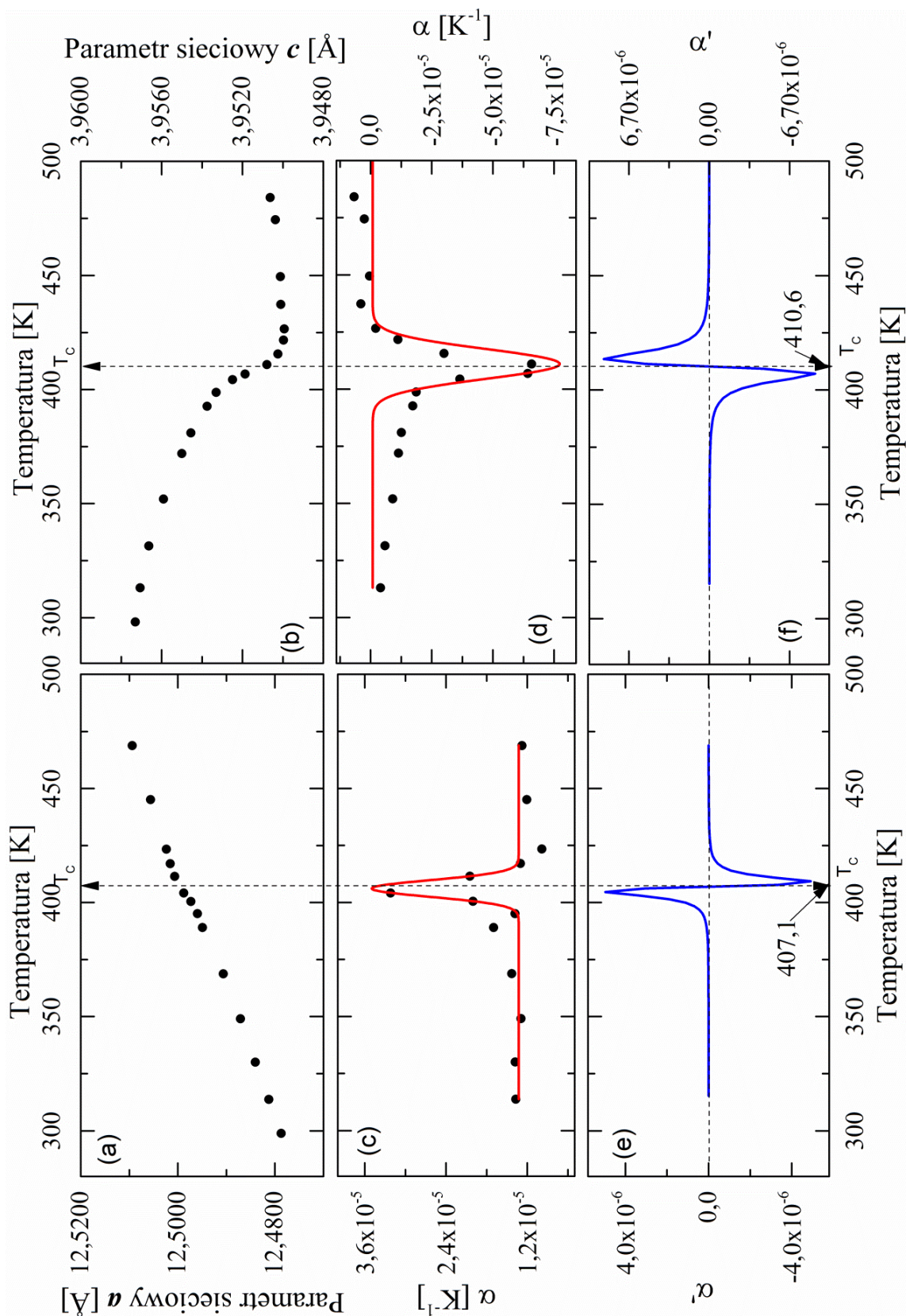
Przesunięcie przebiegu zmian parametru sieciowego w wyniku grzania i chłodzenia można wytłumaczyć zanikającą polaryzacją spontaniczną. Istotny był również czas dochodzenia do T_c , a z tym wiązała się różna szerokość otrzymanych pętli.

W czasie normalnych badań (przy wzrastającej temperaturze) parametr sieciowy c spada aż do osiągnięcia temperatury przemiany fazowej T_c . Spontaniczna polaryzacja spada do zera i następuje przejście z niskosymetrycznej ferroelektrycznej fazy o grupie punktowej $4mm$ do centrosymetrycznej fazy paraelektrycznej o grupie punktowej $4/mmm$ [78]. Taka przemiana nazywana jest w literaturze przemianą typu porządek - nieporządek.

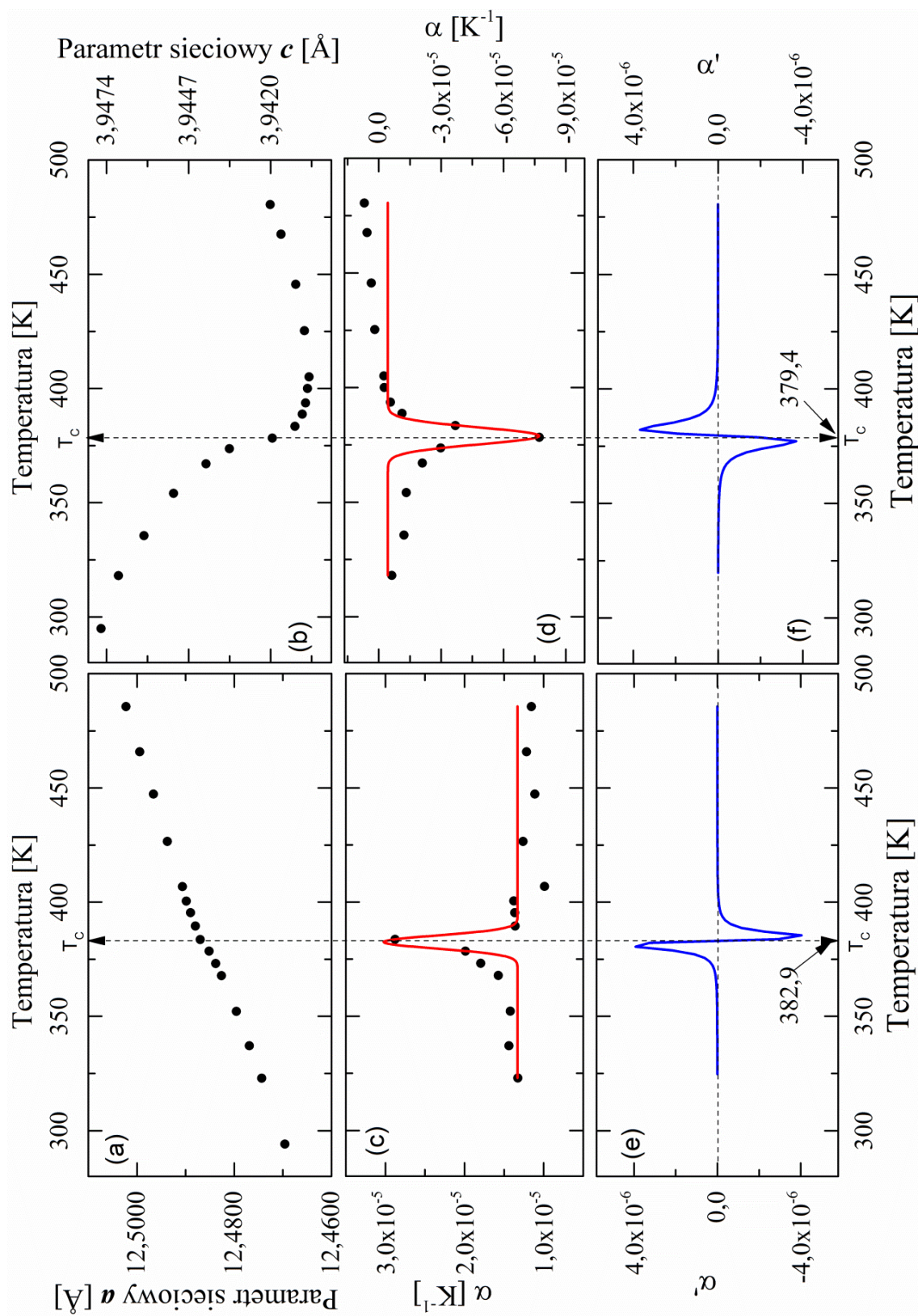
Wyniki pomiarów parametrów sieciowych a i c w funkcji temperatury pozostałych składów monokryształów $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ przedstawiono na kolejnych wykresach (rys. 19 – 23).



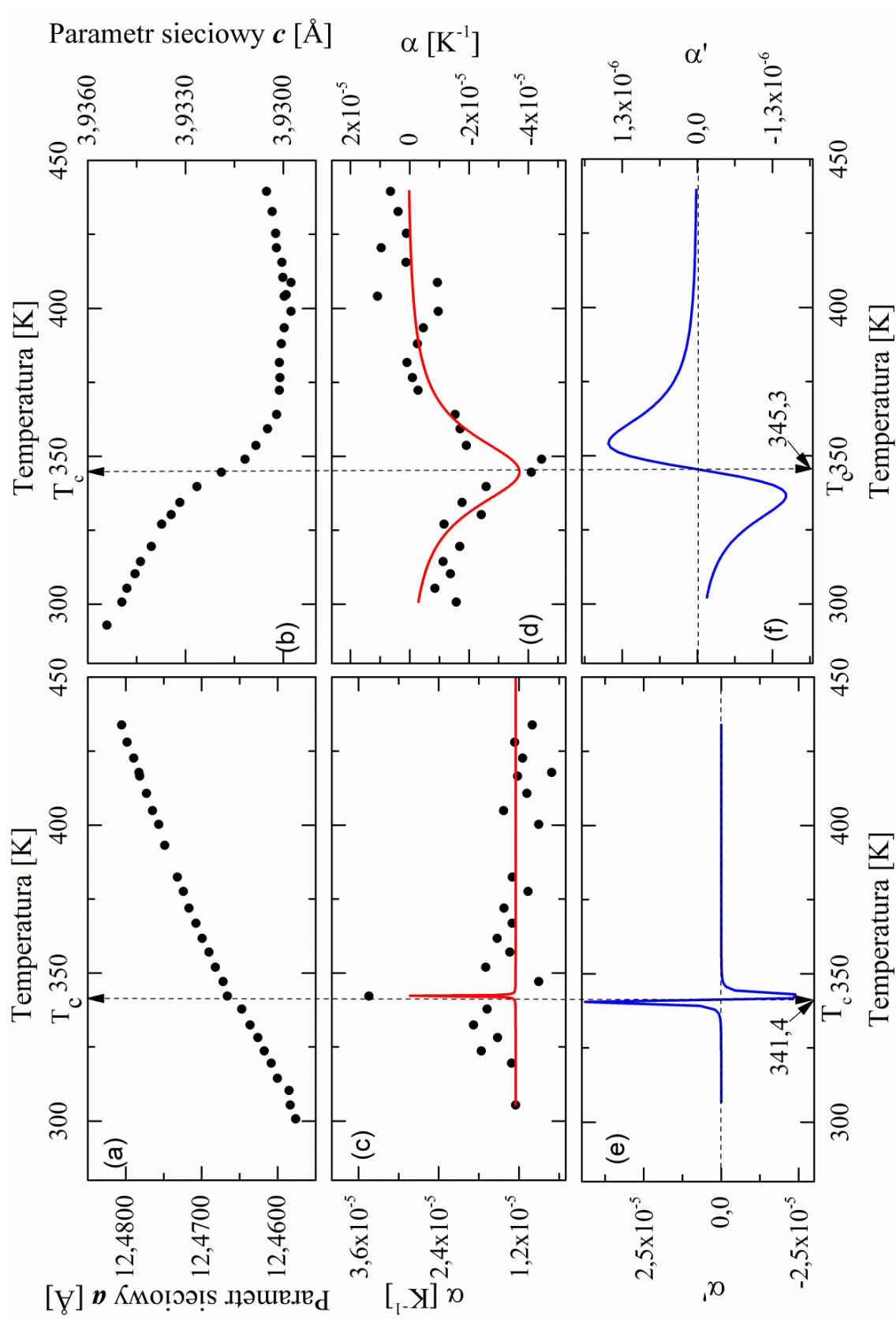
Rys. 19. Wykresy zmian parametru sieciowego a (a) i c (b) SBN40 w funkcji temperatury oraz współczynnika rozszerzalności termicznej α (c i d) i $d\alpha/dT$ (e i f), widoczne na niższych fragmentach rysunku.



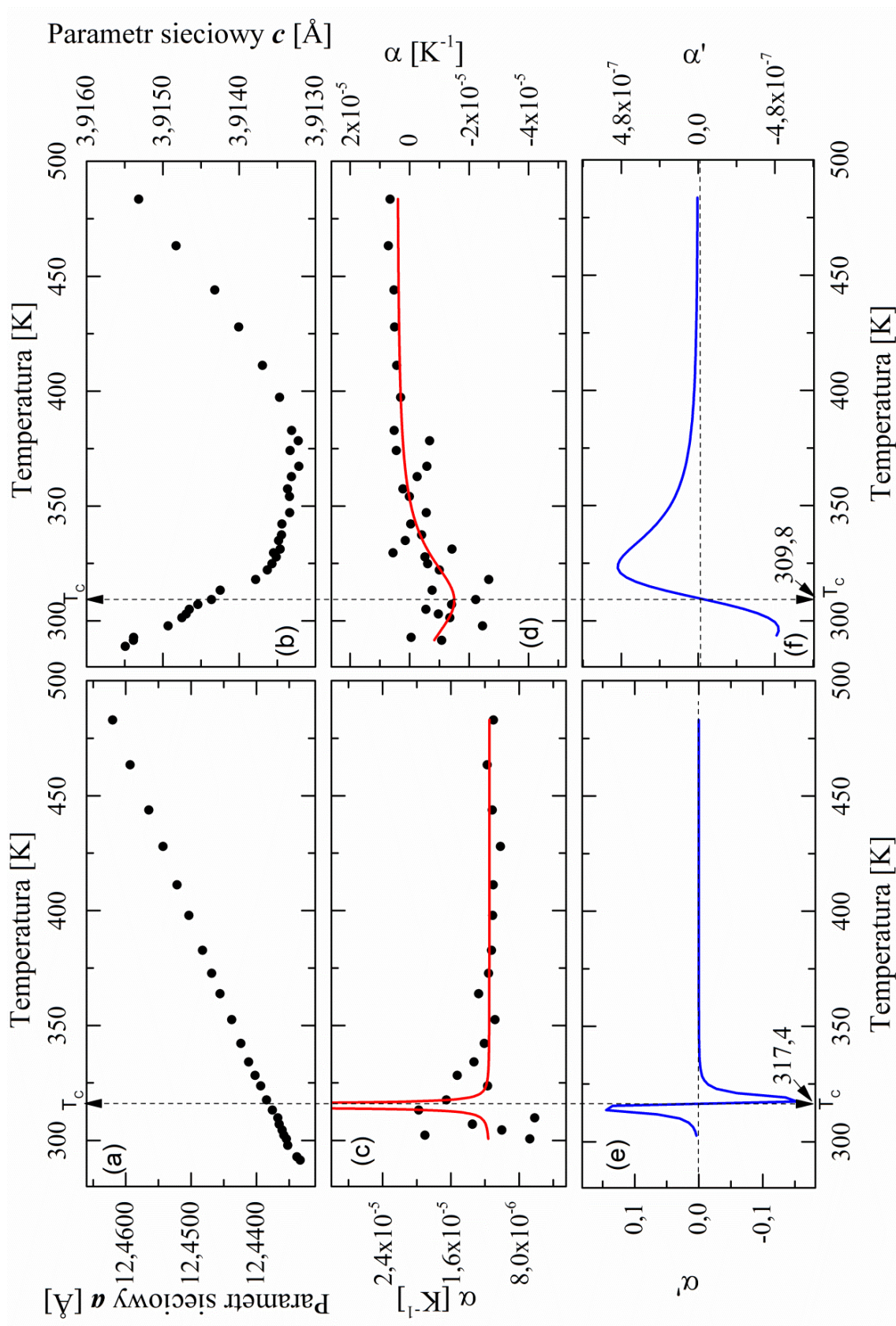
Rys. 20. Wykresy zmian parametru sieciowego a (a) i c (b) SBN42 w funkcji temperatury oraz współczynnika rozszerzalności termicznej α (c i d) i $d\alpha/dT$ (e i f), widoczne na niższych fragmentach rysunku.



Rys. 21. Wykresy zmian parametru sieciowego a (a) i c (b) SBN51 w funkcji temperatury oraz współczynnika rozszerzalności termicznej α (c i d) i $d\alpha/dT$ (e i f), widoczne na niższych fragmentach rysunku.



Rys. 22. Wykresy zmian parametru sieciowego a (a) i c (b) SBN59 w funkcji temperatury oraz współczynnika rozszerzalności termicznej α (c i d) i $d\alpha/dT$ (e i f), widoczne na niższych fragmentach rysunku.



Rys. 23. Wykresy zmian parametru sieciowego a (a) i c (b) SBN72 w funkcji temperatury oraz współczynnika rozszerzalności termicznej α (c i d) i $d\alpha/dT$ (e i f), widoczne na niższych fragmentach rysunku.

Na podstawie analizy otrzymanych wyników stwierdzono, że dla pozostałych składów została zachowana tendencja zmian parametrów sieciowych w funkcji temperatury. Dla SBN40 (rys. 19) uzyskano podobne wyniki jak te omówione na początku rozdziału dla SBN35. Parametr sieciowy a również wzrasta wraz z temperaturą. Natomiast parametr sieciowy c maleje do osiągnięcia temperatury T_C . Stosując podobną procedurę jak poprzednio, określono wartość $T_C = 428,5$ K dla parametru sieciowego a i $T_C = 429,5$ K dla parametru sieciowego c .

W przypadku kolejnego składu SBN42 (rys. 20) stwierdzono, że zmiana parametru sieciowego c w obszarze przejścia fazowego nie jest już tak ostra jak w poprzednich dwóch przypadkach SBN35 i SBN40. Obserwujemy poszerzenie obszaru pod krzywą na wykresie zmian rozszerzalności α w funkcji temperatury (rys. 20d). Określono wartość temperatury $T_C = 407,1$ K dla parametru sieciowego a i $T_C = 410,6$ K dla parametru sieciowego c .

W przypadku zmian parametrów sieciowych dla składu SBN51 (rys. 21) nie obserwowano znaczących różnic w stosunku do poprzednich przypadków. Stosując podobną procedurę jak poprzednio określono wartość temperatury $T_C = 382,9$ K dla parametru sieciowego a i $T_C = 379,4$ K dla parametru sieciowego c oraz poszerzony obszar przejścia fazowego w przedziale temperatur 364 - 379 K.

W dwóch ostatnich składach - SBN59 (rys. 22) i SBN72 (rys. 23) zmiana parametru sieciowego c w obszarze przejścia fazowego jest ciągła i nie obserwuje się żadnych wyraźnych spadków. Obszar przejścia fazowego występuje w SBN59 w przedziale od 310 do 378 K. Nie można natomiast jednoznacznie stwierdzić jaki jest obszar przejścia fazowego w SBN72. Jak widać na rys. 23d i rys. 23f pomiar rozpoczynał się od temperatury 289 K i od razu znajdowaliśmy się w obszarze przejścia fazowego co sugeruje, że pierwsze objawy przejścia fazowego musiały rozpocząć się dużo wcześniej. Stanowisko pomiarowe nie jest wyposażone w przystawkę niskotemperaturową i nie było możliwości zaobserwowania początkowych objawów przejścia fazowego. Określono wartość temperatury T_C dla SBN59 wynoszącej odpowiednio 341,4 K dla parametru sieciowego a i 345,3 K dla parametru sieciowego c . Z powodu rozmycia przejścia fazowego w przypadku SBN72 wyznaczenie temperatury T_C była utrudniona. Wyznaczono temperaturę T_C dla parametru sieciowego a - 317,4 K i $T_C = 309,8$ K dla parametru sieciowego c . Występowanie przemiany fazowej blisko temperatury pokojowej powodowało, że dotychczas używany refleks 16,0,0 miał bardzo niską intensywność. Dlatego wybrano

niesymetryczny refleks $15,4,0$ pod mniejszym kątem $\theta = 73,591^\circ$ o większej intensywności. Mogło to wpłynąć na precyzję określania parametru sieciowego i niedokładność wyznaczenie temperatury przemiany fazowej T_C . Pomimo tego wartość średnia T_C pokrywała się z temperaturą wyznaczoną ze zmian podatności elektrycznej χ (tabela 15).

Analiza temperaturowych zmian parametrów sieciowych pozwoliła na wyznaczenie współczynników rozszerzalności liniowej α z prostoliniowych części zależności $\alpha(T)$ (rys. 16b - 17b oraz 19-23 c i d). Na tej podstawie stwierdzono, że wartość współczynnika α przed wystąpieniem przemiany fazowej jak i tuż po niej jest taka sama. Natomiast w obszarze przejścia fazowego obserwowano wzrost współczynnika α , który zmierzał do maksimum / minimum lokalnego symbolizującego przejście fazowe. Obszar przejścia fazowego zwiększał się wraz ze wzrostem zawartości strontu utrudniając odczyt wartości współczynnika rozszerzalności liniowej α w zakresie temperatur od 293 do 323 K. Ponadto obserwowano dużo większe fluktuacje współczynnika α w kierunku [001] co utrudniało odczyt jego wartości dla monokryształów SBN72.

W tabeli 14 przedstawiono zestawienie zmian współczynnika rozszerzalności termicznej w funkcji składu wyznaczonych w zakresie temperatur od 293 do 323 K.

Tabela 14. Wartości współczynników rozszerzalności termicznej dla różnych składów monokryształów SBN

Skład rzeczywisty	Współczynnik rozszerzalności liniowej w kierunku [100] [$10^{-6} \cdot K^{-1}$]	Współczynnik rozszerzalności liniowej w kierunku [001] [$10^{-6} \cdot K^{-1}$]
SBN35	12,6	-3,4
SBN40	12,6	-3,6
SBN42	13,2	-3,7
SBN51	13,3	-4,2
SBN59	12,4	-4,3
SBN72	11,7	-

Z danych przedstawionych w tabeli 14 wynika, że wartości współczynnika rozszerzalności termicznej w kierunku [100] (wyznaczonych ze zmian parametru sieciowego a) są do siebie zbliżone. W przypadku współczynnika rozszerzalności termicznej w kierunku osi Z stwierdzono korelację z zawartością strontu w strukturze krystalicznej. Zmniejszająca się stopniowo wartości współczynników rozszerzalności α mogą być związane z występującym wzdłuż osi Z wektorem polaryzacji, który maleje do zera w temperaturze T_C . W odwrotnym kierunku, co wyraźnie jest pokazane w tabeli 14, uwolnione naprężenia przy przejściu do stanu nieuporządkowanego (paraelektrycznego) skutkuje zdecydowanym skurczeniem się komórki w kierunku osi Z, co ostatecznie prowadzi do zmiany symetrii. Taki związek polaryzacji i naprężeń sieci krystalicznej może być przyrównany do efektu piezoelektrycznego. Jednakże zaobserwowane równocześnie zmiany parametrów sieciowych i współczynników rozszerzalności liniowej wyraźnie ilustrują przejście fazowe typu porządek – nieporządek.

Dotychczas w literaturze nie stwierdzono prac dotyczących badań współczynników rozszerzalności liniowej wykonanych na monokryształach SBN. Jedyne dostępne wyniki badań zostały wykonane na SBN50 przy pomocy dylatometru mechanicznego we wczesnych latach 80-tych XX wieku [131]. Przedstawione w tej pracy wyniki badań pomimo niskiej dokładności metody są zgodne z obliczeniami przeprowadzonymi przez autora pracy.

Dzięki wyznaczeniu współczynników rozszerzalności termicznej w niewielkich przedziałach temperatur możliwe było opracowanie dokładnej metody do wyznaczania temperatur przemiany fazowej T_C . W tabeli 15 przedstawiono zestawienie wyznaczonych wartości temperatur przejścia fazowego dla wszystkich przebadanych monokryształów SBN.

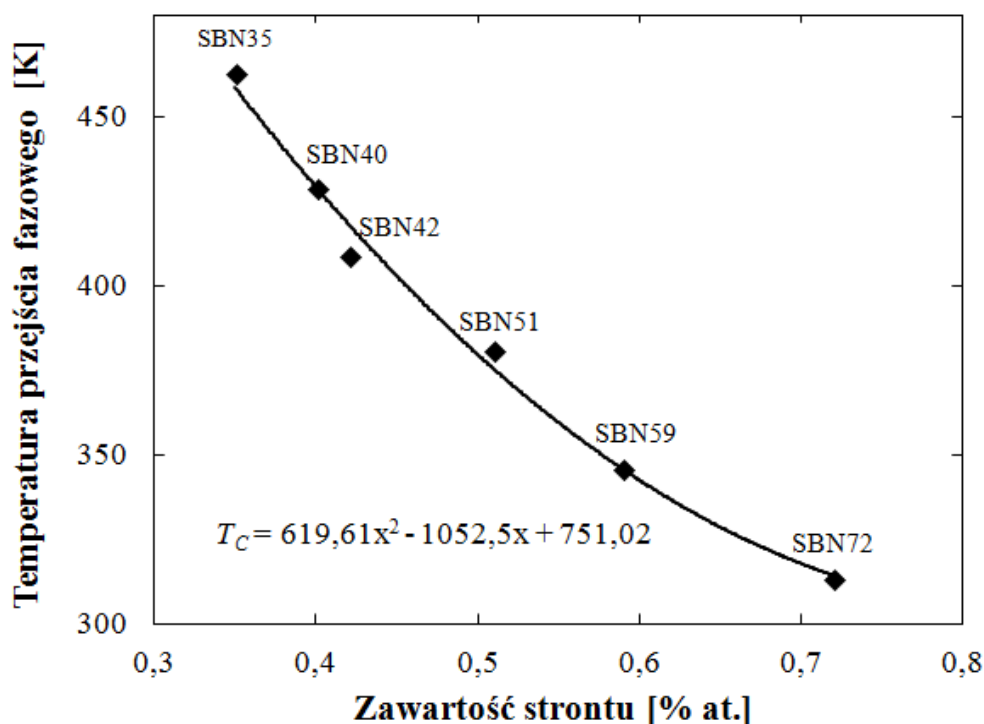
Tabela 15. Temperatury przejścia fazowego w zależności od składu monokryształów SBN

Skład	Temperatura T_C wyznaczona ze zmian parametru sieciowego a [K]	Temperatura T_C wyznaczona ze zmian parametru sieciowego c [K]	Wartość średnia T_C [K]	Temperatura T_c wyznaczona ze zmian podatności elektrycznej χ przy 100Hz ([33]) [K]
SBN35	461,4	464,6	463,0	-
SBN40	428,5	429,5	429,0	-
SBN42	407,1	410,6	408,9	412,5
SBN51	382,9	379,4	381,2	380,0
SBN59	341,4	345,3	343,35	347,5
SBN72	317,4	309,8	313,6	313,0

Na podstawie uzyskanych wartości stwierdzono, że temperatura przejścia fazowego maleje przy wzroście stosunku Sr/Ba, co wcześniej w badaniach zauważyli Kim i in. [29]. Podobne obserwacje i wnioski zamieszczono w pracy [33], które dotyczyły zmian podatności elektrycznej $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ w zależności od składu, temperatury oraz częstotliwości pola elektrycznego w którym dokonano pomiaru (rys. 7). Uzyskane w tych badaniach temperatury przejścia fazowego (przedstawione w ostatniej kolumnie tabeli 15) doskonale pokrywają się z wynikami uzyskanymi przez autora pracy. Analizując rezultaty badań [33] (rys. 7) można zauważyć poszerzający się obszar przejścia fazowego wraz ze wzrostem zawartości strontu w strukturze krystalicznej. To potwierdza wcześniejsze obserwacje autora pracy dotyczące zmian współczynników rozszerzalności termicznej. Zgodnie z literaturą za poszerzający się obszar przejścia fazowego odpowiedzialne są występujące w niobianie strontowo - barowym nanoobszary ferroelektryczne. Badania z wykorzystaniem mikroskopu odpowiedzi piezoelektrycznej (PFM) [27] potwierdziły bowiem, że ilość nanoobszarów rośnie wraz z zawartością strontu w strukturze krystalicznej.

W oparciu o wartości T_C , które zostały wyznaczone na podstawie opisanej wcześniej procedury, opracowano zależność zmian temperatury przejścia fazowego T_C

w funkcji stężenia strontu. Na tej podstawie stwierdzono, że temperatura ta maleje zgodnie z równaniem $T_C = 619,61x^2 - 1052,5x + 751,02$. Zależność tę przedstawiono na rysunku 24. Podobne badania opisujące charakter zmian temperatury T_C w funkcji stężenia strontu zostały przedstawione wcześniej przez Davida i in. [132]. W badaniach tych temperatury przejść fazowych dla różnych składów SBN zostały wyznaczone z zależności drugiej pochodnej polaryzacji w funkcji temperatury. Jednakże nie przedstawiono zależności funkcyjnej opisującej charakter zmian temperatury T_C w funkcji stężenia strontu.



Rys. 24. Zmiana temperatury przejścia fazowego w funkcji stężenia strontu.

Przechodząc do podsumowania i dyskusji otrzymanych w tym rozdziale wyników badań można zacząć od stwierdzenia, że ogólny charakter zmian parametru sieciowego a i c w funkcji temperatury jest dla wszystkich przebadanych składów podobny. Parametr a rośnie liniowo wraz z temperaturą. Natomiast parametr c maleje do osiągnięcia temperatury przejścia fazowego po czym zaczyna wzrastać. Dotychczas jedynie Qadri i in. [54, 55] opisali temperaturowe badania parametrów sieciowych dla monokryształów SBN75 w przedziale temperatur od -153 K do 433 K. Zaobserwowano nieciągłą zmianę parametru sieciowego w temperaturze T_C i zasugerowano, że w tym obszarze występują dwie fazy – ferroelektryczna i paraelektryczna.

W obecnej pracy przedstawiono dokładną metodę do wyznaczania temperatury przemiany fazowej T_C . W wyniku przeprowadzonego cyklu badań monokryształów o zmiennym składzie zaobserwowano gwałtowny spadek (skok) parametru sieciowego dla SBN35 w T_C , który stopniowo stawał się coraz łagodniejszy co widać w przypadku SBN72 (rys. 23b). Wraz ze wzrastającym stosunkiem Sr/Ba następowało także zwiększanie się rozmycia przejścia fazowego. Można stwierdzić, że im więcej strontu w strukturze krystalicznej tym większe prawdopodobieństwo, że będzie się on lokował zarówno w pozycjach A jak i B w strukturze krystalicznej (rys. 2). Natomiast zmniejszenie zawartości strontu w strukturze krystalicznej spowoduje, że każdy rodzaj atomów zajmie swoje miejsce w odpowiednich pozycjach A (dla Sr) i B (dla Ba) [133].

Wyznaczenie temperaturowej zależności parametrów sieciowych poniżej T_C pozwoliło dodatkowo zaobserwować anizotropię rozszerzalności termicznej. Quadri i in. [54] zasugerowali, że powodem zaistnienia ujemnej rozszerzalności termicznej mogą być wzbudzone temperaturą ruchy jonów niobu wewnątrz oktaedrów tlenowych. Jony te poruszając się prostopadłe do łańcucha O - Nb - O, będącego również główną osią oktaedru tlenowego, powodują ograniczenie w segregacji wiązania O - O wzdłuż osi Z. Podobne wnioski przedstawili Chernaya i in. [57]. Według autorów wzrost niecentryczności dystorsji oktaedrów tlenowych Nb(1)O₆ i Nb(2)O₆ jest ściśle związany ze zmianą stosunku Sr/Ba. Przypuszcza się również, że przemieszczenie jonów Nb ze środka oktaedrów tlenowych powoduje wzrost kwadratowej podatności optycznej d_{33} .

Reasumując, wyznaczone w rozdziale precyzyjne, temperaturowe zmiany parametrów sieciowych monokryształów SBN pozwoliły na wyznaczenie dokładnych temperatur, w których zachodzi przejście fazowe. Jednak na tej podstawie trudno jednoznacznie określić charakter zachodzącej przemiany fazowej. Dlatego też zbadanie odkształcenia sieci krystalicznej stało się niezwykle ważnym aspektem dla poznania charakteru przejścia fazowego występującego w niobianie strontowo - barowym.

18. Analiza odkształceń sieci krystalicznej i określenie charakteru przejścia fazowego

Opisane w poprzednim rozdziale zmiany parametrów sieciowych w funkcji temperatury pozwoliły na wyznaczenie temperatury przejścia fazowego T_C . Zaobserwowane temperaturowe zmiany parametrów sieciowych powiązano następnie z odkształceniem sieci krystalicznej. Analiza tego zjawiska ma na celu określenie charakteru przejścia fazowego zachodzącego w monokryształach niobianu strontowo - barowego.

Do realizacji postawionych zamierzeń posłużono się założeniami teorii Landaua opisanymi w części literaturowej. Na tej podstawie zgodnie z wcześniej opisaną zależnością (1), a także wynikami badań Bhalli i in. [82] opisujących związek polaryzacji spontanicznej z odkształceniem – zależność (2), otrzymano ostateczną postać równania (12).

$$\frac{c - c_{ekstr}}{c_{ekstr}} = A(T - T_C)^{2\beta} \quad (12)$$

gdzie: β - współczynnik krytyczny, T_C - temperatura Curie, A - współczynnik proporcjonalności

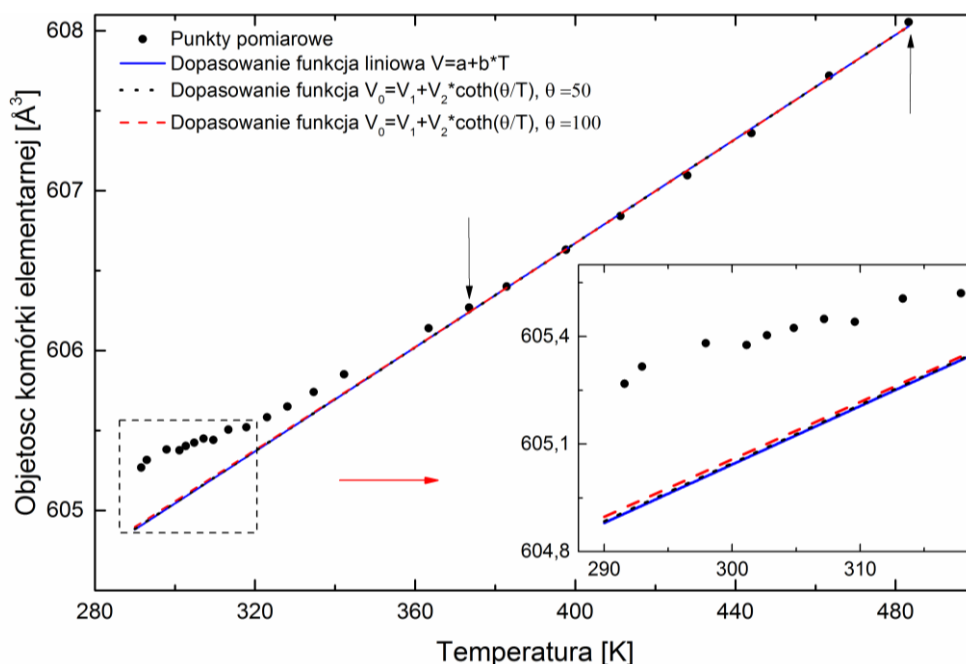
Wartości odkształcenia sieci krystalicznej (lewa strona równania 12) uzyskano dzięki odjęciu od danych pomiarowych (parametrów sieciowych a i c) wartości uzyskanych w wyniku ekstrapolacji (c_{ekstr} i a_{ekstr}) z wysokotemperaturowej fazy macierzystej (powyżej T_C) (rys. 26 - 31a – linia ciągła). Ekstrapolowane wartości wyznaczają tak zwaną linię bazową. Procedura ta została zaproponowana przez Carpentera i in. [134]. Zgodnie z tą procedurą do wyznaczenia linii (bazowej) wymagane jest użycie zależności (13).

$$a_0 = a_1 + a_2 \coth\left(\frac{\theta}{T}\right) \quad (13)$$

gdzie: a_1 , a_2 - parametry sieciowe (kolejne punkty pomiarowe), θ - temperatury nasycenia, T - temperatura pomiaru dla a_0 .

Jednak dokładna analiza tej funkcji na przykładzie objętości komórki elementarnej SBN72 (rys. 25) wykazała odstępstwo od prostoliniowości jedynie

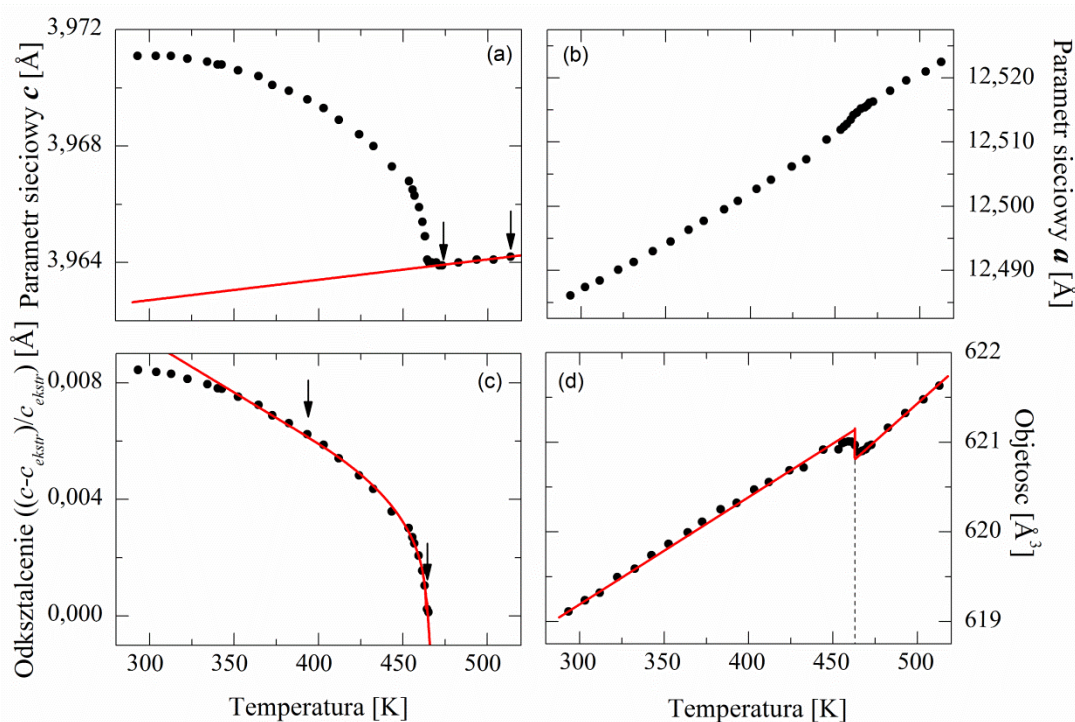
w temperaturach poniżej zakresu pomiarowego. Dodatkowo wymagane jest w niej zastosowanie parametru θ - temperatury nasycenia. Parametr ten charakteryzuje niskotemperaturowe rozszerzenie teorii Landaua, która oparta jest na kwantowych efektach mechanicznych wpływających na mechanizm przejścia fazowego [135]. Jest to wartość charakterystyczna dla każdego materiału, dla którego przyjmuje konkretne wartości [135]. Z tego względu nie można jej było zastosować w naszym przypadku. Dlatego do wyznaczenia linii bazowej zastosowano funkcję liniową, której przebieg pokrywał się z funkcją (13) w całym zakresie pomiarowym.



Rys. 25. Analiza funkcji dopasowania linii bazowej ekstrapolowanej z wysokotemperaturowej fazy macierzystej. Punktami zaznaczono punkty pomiarowe. Natomiast linią kropkowaną i kreskowaną zaznaczono dopasowanie do funkcji $V_0 = V_1 + V_2 \coth(\theta / T)$ odpowiednio dla θ równego 50 i 100.

Ze względu na zdecydowanie większe odkształcenia wzdłuż osi Z ($\Delta c/c$) niż w przypadku odkształceń w kierunku osi X i Y ($\Delta a/a$) dalszą analizę przeprowadzono tylko z uwzględnieniem danych dla osi Z .

Na wykresach (rys. 26a i rys. 26b) przedstawiono jeszcze raz zmiany parametrów sieciowych a i c w funkcji temperatury. Na tak przygotowanych danych pomiarowych dokonano ekstrapolacji (c_{ekstr}) z wysokotemperaturowej fazy macierzystej (powyżej T_C) zaznaczonej na rysunku 26a pionowymi strzałkami. Odejmując od danych pomiarowych wartości uzyskanych w wyniku ekstrapolacji otrzymano wartości odkształcenia sieci krystalicznej – rys. 26c.

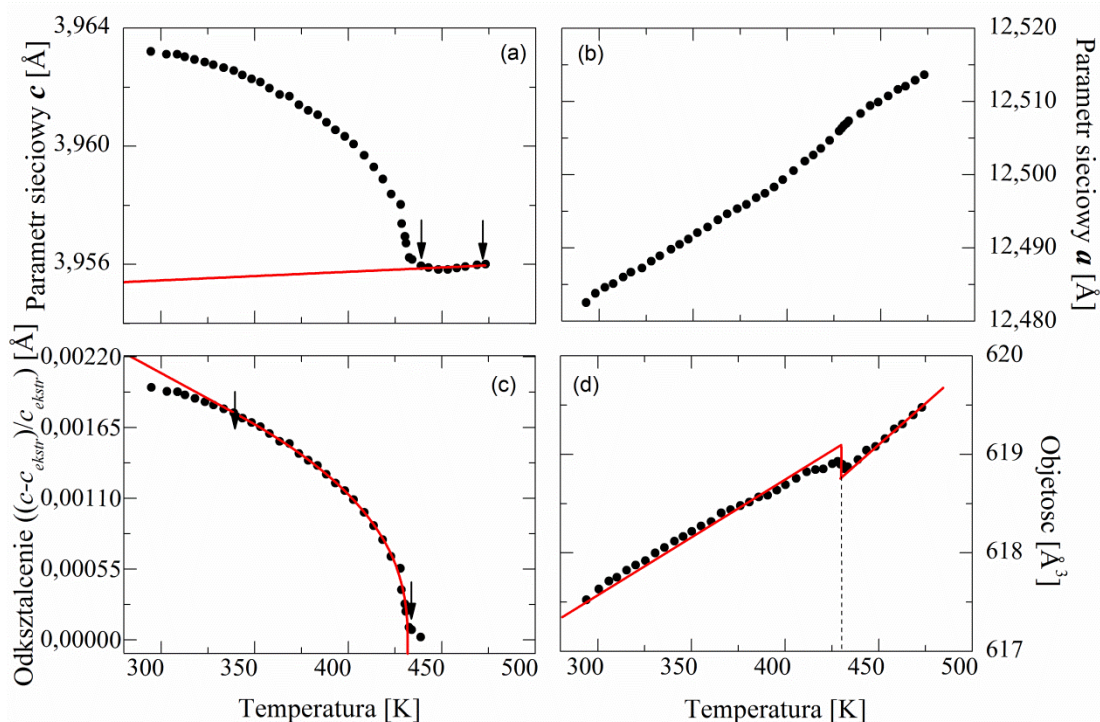


Rys. 26. Zmiany parametrów sieciowych c (a) i a (b) w funkcji temperatury dla SBN35. Odształcenie wzdłuż osi Z (c), a także objętość komórki elementarnej w funkcji temperatury (d).

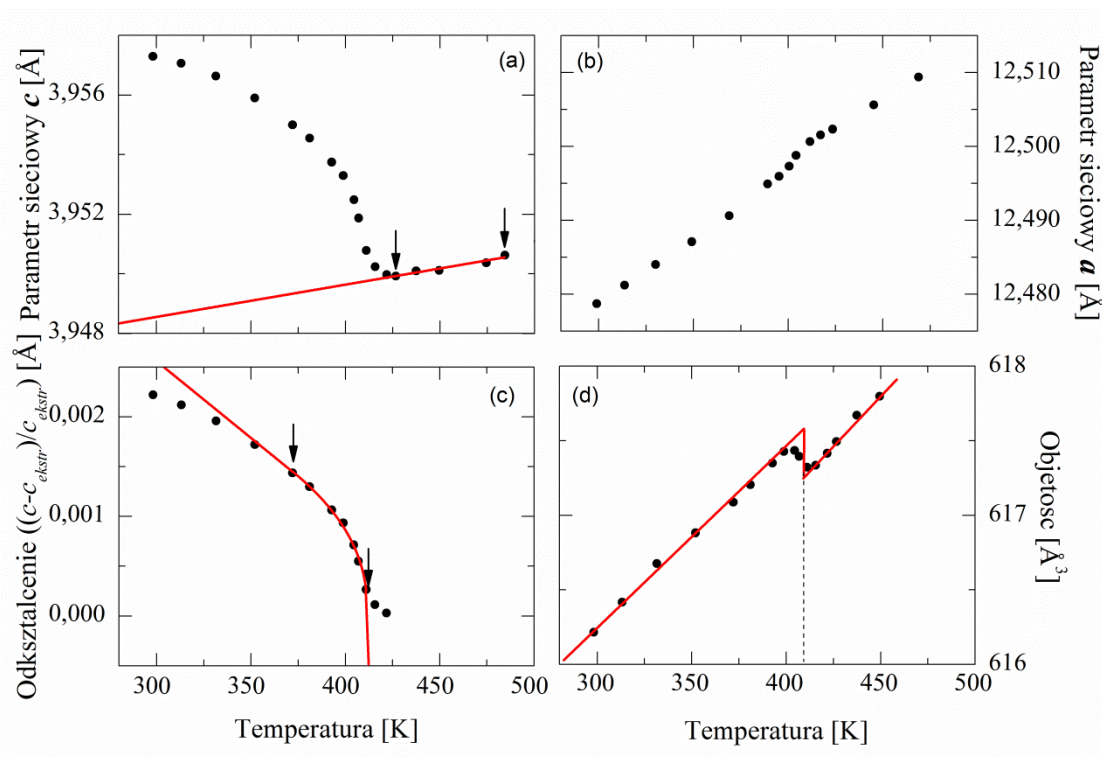
Do tak przygotowanej zależności (rys. 26c) dopasowano funkcję $A(T - T_C)^{2\beta}$.

Funkcja ta została zaimplementowana w oprogramowaniu Origin. Wartość temperatury Curie (wyznaczona wcześniej ze zmian rozszerzalności termicznej) była dla każdego składu monokryształów wpisywana na stałe tak, aby na początku dopasowania nie ulegała zmianie. W późniejszych etapach była jednak uwalniana. Występująca w równaniu funkcji temperatura T jest zmienną niezależną i w analizie matematycznej przyjmowała takie same wartości jak w pomiarze parametru sieciowego. Dzięki tak opracowanej procedurze możliwe było wyznaczenie współczynnika krytycznego β , który w przypadku SBN35 wynosił 0,196.

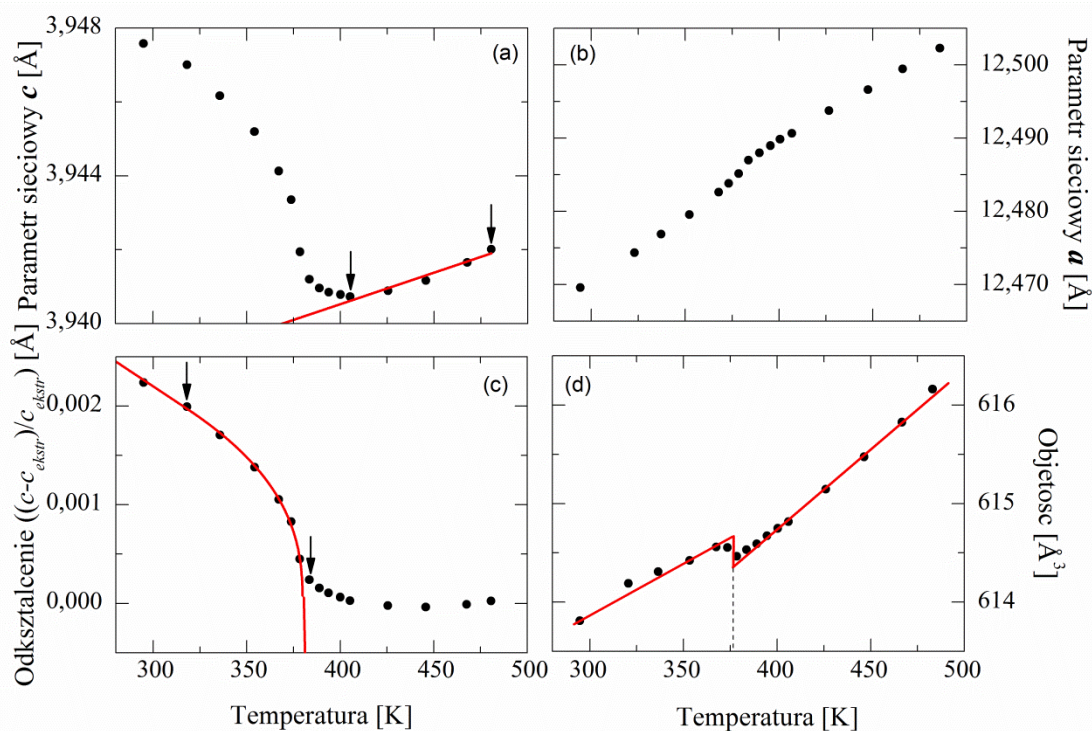
Dodatkowo na wykresie (rys. 26d) przedstawiono zmiany objętości komórki elementarnej w funkcji temperatury. W temperaturze T_C (zaznaczona linią przerywaną) następuje skokowa zmiana objętości, którą dla ułatwienia zaznaczono pionową linią ciągłą. Linia przerywana oddziela prostoliniowe linie trendu dopasowane do punktów pomiarowych wyznaczonych przed i po temperaturze przejścia fazowego. Na następnych wykresach (rys. 27 – 31) przedstawiono analizę odształceń sieci krystalicznej dla pozostałych badanych monokryształów.



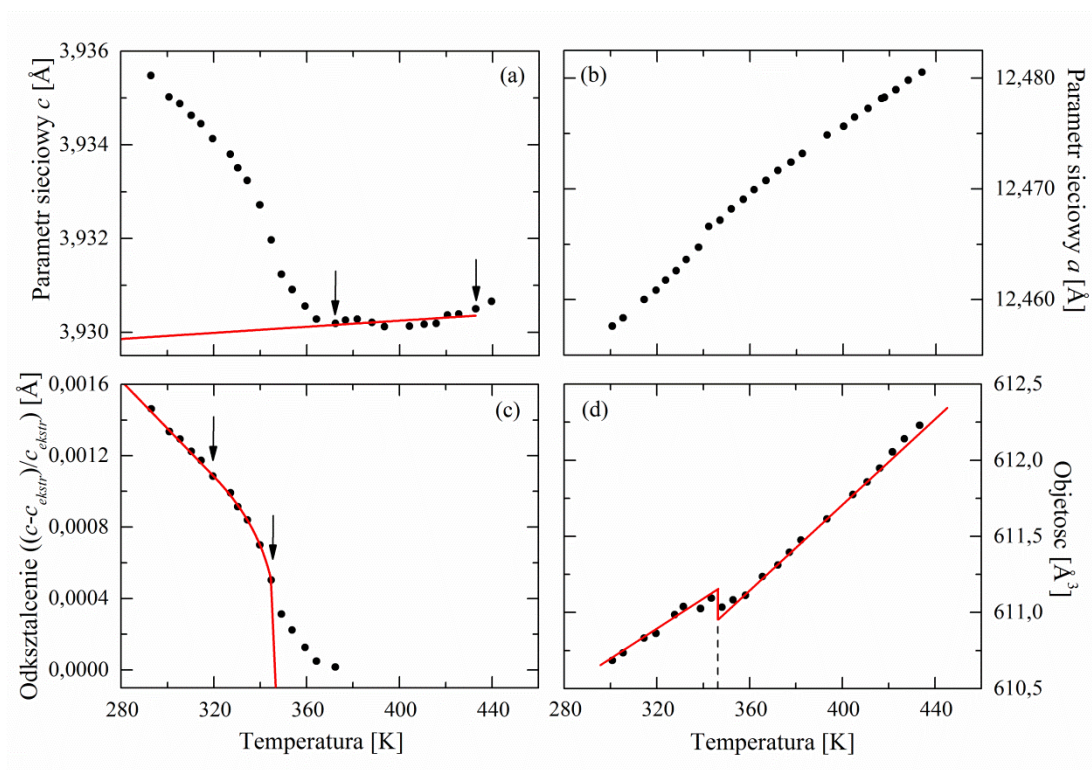
Rys. 27. Zmiany parametrów sieciowych c (a) i a (b) w funkcji temperatury dla SBN40. Odształcenie wzdłuż osi Z (c), a także objętość komórki elementarnej w funkcji temperatury (d).



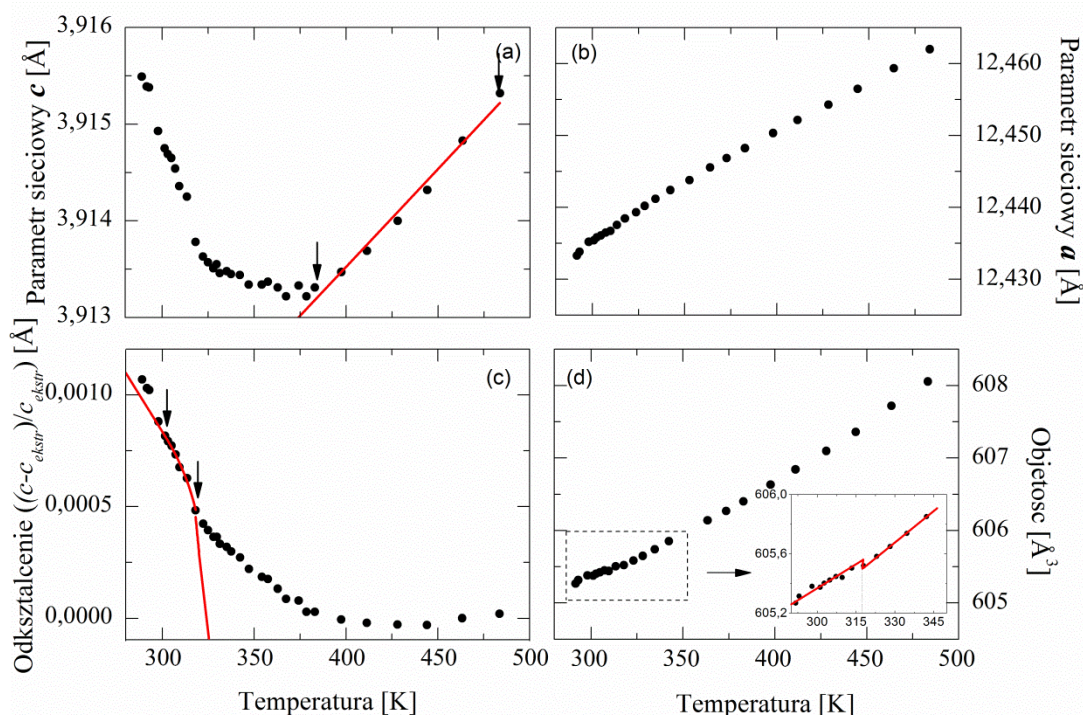
Rys. 28. Zmiany parametrów sieciowych c (a) i a (b) w funkcji temperatury dla SBN42. Odształcenie wzdłuż osi Z (c), a także objętość komórki elementarnej w funkcji temperatury (d).



Rys. 29. Zmiany parametrów sieciowych c (a) i a (b) w funkcji temperatury dla SBN51. Odształcenie wzdłuż osi Z (c), a także objętość komórki elementarnej w funkcji temperatury (d).



Rys. 30. Zmiany parametrów sieciowych c (a) i a (b) w funkcji temperatury dla SBN59. Odształcenie wzdłuż osi Z (c), a także objętość komórki elementarnej w funkcji temperatury (d).



Rys. 31. Zmiany parametrów sieciowych c (a) i a (b) w funkcji temperatury dla SBN72. Odształcenie wzdłuż osi Z (c), a także objętość komórki elementarnej w funkcji temperatury (d).

Na podstawie dopasowania funkcją (12) – zaznaczonej na rysunkach 26 – 31c linią ciągłą stwierdzono, że wartości temperatury przejścia fazowego są zbliżone do tych wyznaczonych przy użyciu współczynników rozszerzalności termicznej – pierwsza pochodna parametru sieciowego (tabela 15). W tabeli 16 przedstawiono wartości dopasowania funkcją (12) dla wszystkich przebadanych składów.

Wartości współczynnika krytycznego β dla SBN35, SBN40 i SBN42 nieznacznie się różnią sugerując, że w tym materiale przejście fazowe ma charakter zbliżony do modelu trójkrytycznego ($\beta = 0,25$). Podobną wartość zaobserwowano w tytanianie ołowiu, który wykazuje ferroelektryczne przejście fazowe [136].

Wartości wykładnika krytycznego dla SBN59 i SBN72 również są zbliżone. Parametr porządku w tych przypadkach spełnia w przybliżeniu warunki dwuwymiarowego modelu Isinga ($\beta = 0,125$). Wynik ten potwierdza koncepcję proponowaną przez Kleemanna i in. [137]. Autor przedstawił tam model występowania w monokryształach SBN nieruchomych w danej temperaturze obszarów nanopolarnych wykazujących charakter ferroelektryczny pomimo tego, że makroskopowo materiał ten jest relaksorem.

Tabela 16. Wartości dopasowania do funkcji $A(T-T_c)^{2\beta}$ wraz z niepewnościami standardowymi

Skład rzeczywisty	Współczynnik proporcjonalności A i ΔA	Temperatura Curie T_c i ΔT_c [K]	Współczynnik krytyczny β i $\Delta\beta$
SBN35	0,01287(40)	363,70(19)	0,196(10)
SBN40	0,003340(82)	431,73(23)	0,208(10)
SBN42	0,00393(28)	411,75(47)	0,213(10)
SBN51	0,00403(77)	379,9(2,5)	0,197(50)
SBN59	0,00260(17)	347,74(74)	0,173(10)
SBN72	0,00210(39)	322,9(2,5)	0,174(40)

Na podstawie wartości wykładnika krytycznego β dla SBN51 nie można było jednoznacznie określić charakteru przejścia fazowego. Wartość ta obarczona jest dużą niepewnością pomiarową rzędu 0,050 co uniemożliwia stwierdzenie jaki jest charakter przejścia fazowego - ferroelektryczne czy relaksorowe (rozmyte). Można zatem sądzić, że SBN51 jest składem granicznym, który posiada wspólne właściwości ferroelektryka (SBN35) i relaksora (SBN72).

Rozmycie przejścia fazowego w niobianie strontowo - barowym maleje wraz ze zmniejszaniem zawartości strontu w strukturze krystalicznej. Pociąga to za sobą daleko idące zmiany w konfiguracji atomów i ich przesunięcie w wyniku przejścia fazowego. Dlatego do poznania wszystkich zachodzących zjawisk niezbędne są dalsze szczegółowe badania i udokładnienie struktury krystalicznej.

19. Wyznaczanie grupy przestrzennej fazy ferro- i paraelektrycznej oraz obserwacja niewspółmiernej modulacji struktury krystalicznej

Dla pogłębienia wiedzy o strukturze badanego materiału rozszerzono badania strukturalne o czterokołową dyfraktometrię. Analizowane zmiany odległości między atomami w komórce elementarnej pozwalają zaobserwować anizotropowe zjawiska zachodzące pod wpływem zewnętrznych czynników, np. temperatury.

Dotychczas metodą czterokołowej dyfraktometrii badano strukturę krystaliczną monokryształów o następujących składach: SBN34, SBN47, SBN61, SBN82 [31], SBN50 [50] oraz SBN75 [35, 57]. Natomiast analizę struktury ceramiki niobianu strotowo - barowego SBN61 przeprowadzono metodą Ritvelda [30].

Analizę strukturalną badanych monokryształów SBN wykonano stosując czterokołowy dyfraktometr rentgenowski Xcalibur (Instytut Fizyki Uniwersytetu Śląskiego). Dyfraktometr wyposażony był w kamerę CCD Sapphire 3 firmy Agilent Technologies z monochromatorem grafitowym. W czasie pomiarów stosowano promieniowanie $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$). Pomiary temperaturowe prowadzono przy użyciu przystawki HotJet, w zakresie 330 K - 670 K. Pomiary powtarzano w dwóch cyklach podczas grzania i chłodzenia.

Do badań rentgenowskich zostały wybrane, dotychczas nie badane przez innych autorów, monokryształy o zawartości 40% at. strontu (SBN40). Odpowiednio przygotowane próbki były przyklejane do kapilary wysokotemperaturowym silikonem. Wcześniej uzyskane metodą Bonda parametry sieciowe $a = 12,48276 \text{ \AA}$, $c = 3,963288 \text{ \AA}$ wykorzystano do udokładnienia struktury krystalicznej. Do obliczeń użyto oprogramowanie SHELXL [138].

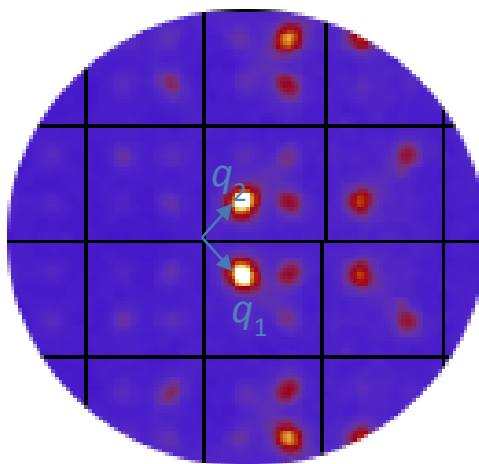
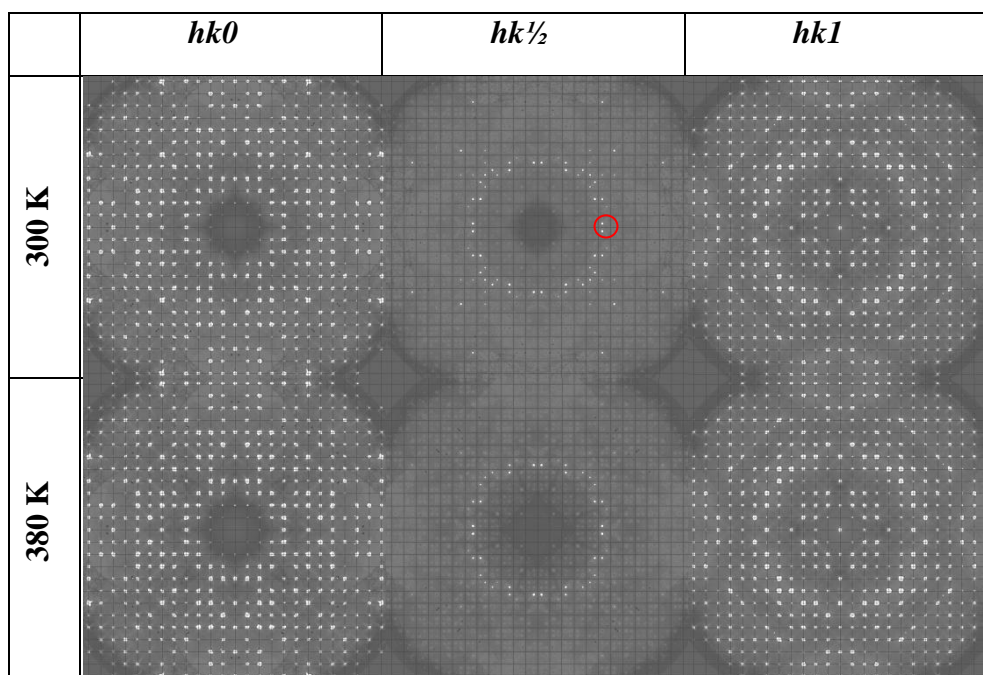
Zebrane dane pomiarowe potwierdziły doniesienia literaturowe [31, 35, 50, 57], że w temperaturze pokojowej monokryształy SBN40 posiadają strukturę o grupie przestrzennej $P4bm$. We wcześniejszej pracy [35], gdzie analizowano właściwości fizyczne SBN75, brano jeszcze pod uwagę inną grupę przestrzenną - $P4\bar{2}m$. Jednak w przy rozwiązywaniu struktury krystalicznej badanego SBN40 większą zgodność dopasowania uzyskano dla grupy przestrzennej $P4bm$. Przeprowadzając pomiary temperaturowe stwierdzono, że powyżej temperatury przejścia fazowego (dla SBN40 wynosi ona 429 K) struktura przechodzi do centrosymetrycznej fazy paraelektrycznej o grupie przestrzennej $P4/mbm$ co również jest zgodne ze wcześniejszymi pracami

[31, 35, 50]. Wyniki z rozwiązania struktury krystalicznej SBN40 przedstawiono w tabeli 17.

Tabela 17. Wyniki udokładniania struktury krystalicznej monokryształu SBN40

Temperatura	300K	600K
Układ krystalograficzny	tetragonalny	tetragonalny
Parametr sieciowy a [Å]	12,4791(2)	12,5072(2)
Parametr sieciowy b [Å]	12,4791(2)	12,5072(2)
Parametr sieciowy c [Å]	3,9615(2)	3,9541(2)
Kąt α [°]	90	90
Kąt β [°]	90	90
Kąt γ [°]	90	90
Objętość komórki elementarnej [Å³]	616,92(4)	618,54(4)
Grupa przestrzenna	$P4bm$	$P4/mbm$
Rodzaj promieniowania	MoK α	MoK α
Współczynnik absorpcji [μ/mm^{-1}]	33,214	14,668
Liczba zmierzonych refleksów	6665	3484
Liczba refleksów niezależnych	1173	1084
Parametr zgodności symetrii R_{int}	0,0245	0,0289
Parametr zgodności natężenia teoretycznego do zmierzonego R_I dla danych o natężeniu $I > 2\sigma(I)$	0,0426	0,0238
Czynnik ważony $wR(F^2)$ dla danych o natężeniu $I > 2\sigma(I)$	0,1101	0,0600
Parametr zgodności natężenia teoretycznego do zmierzonego R_I dla wszystkich danych	0,0435	0,0249
Czynnik ważony $wR(F^2)$ dla wszystkich danych	0,1107	0,0605

Analiza zarejestrowanych obrazów dyfrakcyjnych pozwoliła na zaobserwowanie kilku oznak modulacji struktury krystalicznej opisanej wcześniej przez Bursilla i in. [107]. W pierwszej kolejności zwrócono uwagę, że na obrazach dyfrakcyjnych uzyskanych od płaszczyzn $\{h,k,l\pm\frac{1}{2}\}$, w pobliżu refleksów głównych występują dużo słabsze refleksy satelitarne. Dla lepszego zobrazowania zjawiska wykonano rekonstrukcje przestrzeni sieci odwrotnej dla trzech płaszczyzn, w dwóch różnych temperaturach 300K, 380K (rys. 32).



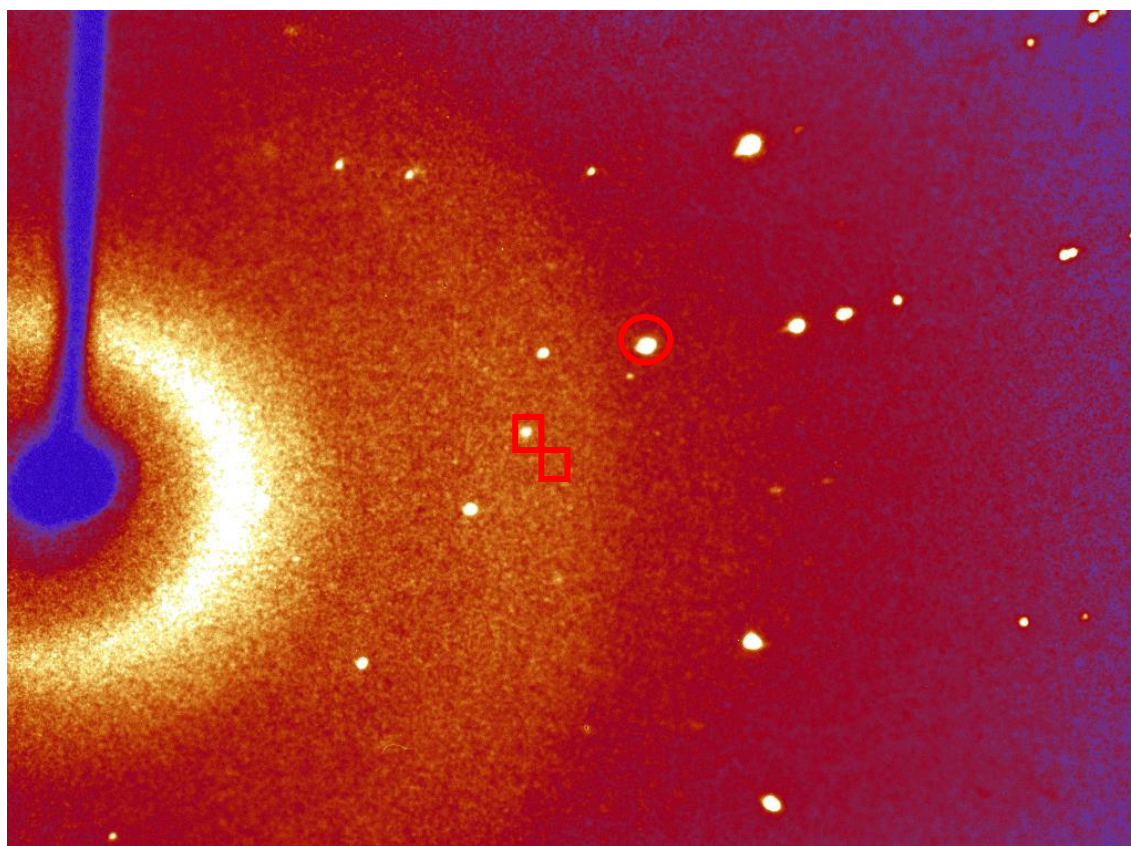
Rys. 32. U góry wizualizacja przestrzeni odwrotnej na płaszczyznach $\{h,k,l\pm\frac{1}{2}\}$. Na zdjęciu poniżej przedstawiono wycinek z zaznaczonymi wektorami modulacji $q_{1,2} = (\delta, \pm\delta, \frac{1}{2})$, gdzie $\delta = 0,3075(6)$.

Na płaszczyznach $hk\frac{1}{2}$ stwierdzono występowanie modulacji, która pochodziła od zarejestrowanych refleksów satelitarnych. Wektor modulacji wyznaczony w czasie pomiarów, który wynosił $q_{1,2} = (\delta, \pm\delta, \frac{1}{2})$, gdzie $\delta = 0,3075(6)$ (w temperaturze pokojowej), jest zbliżony do wektora występującego w składzie SBN61 w pracy [52].

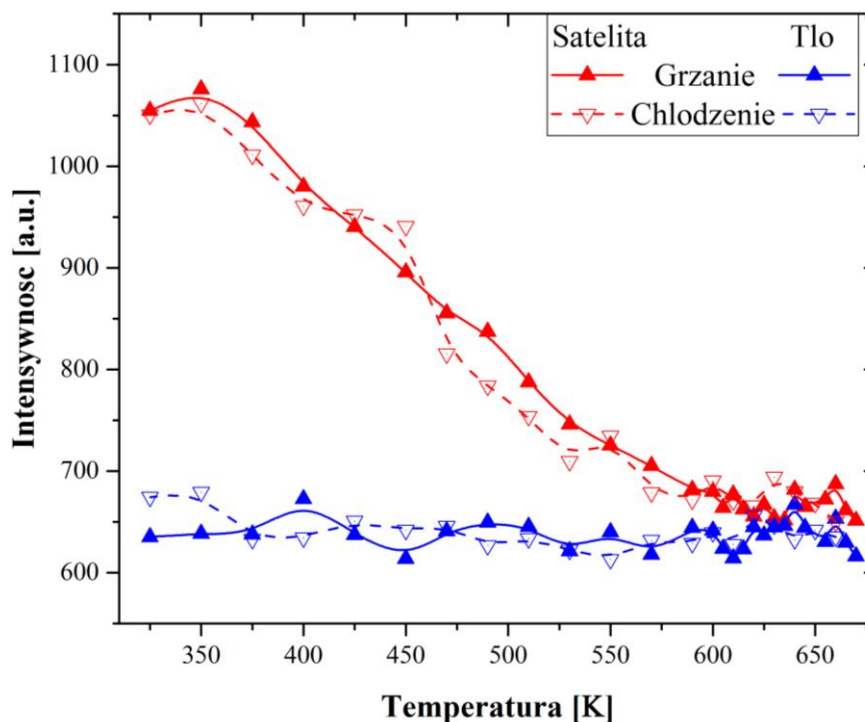
Na rysunku (rys. 33) pokazano jedną z ramek pomiarowych na której zaznaczono trzy fragmenty: refleks satelitarny $5\frac{1\bar{1}\bar{1}}{3\bar{3}2}$, refleks główny $62\bar{1}$ oraz tło. Analizę zmian intensywności wspomnianych obszarów przeprowadzono w zakresie

temperatur 330 K - 670 K. Pomiary powtarzano w dwóch cyklach podczas grzania i chłodzenia. Na tej podstawie sporządzono wykres (rys. 34), który przedstawia zmiany intensywności refleksu satelitarnego oraz tła w całym zakresie pomiarowym.

Na podstawie analizy zmian intensywności w funkcji temperatury stwierdzono, że intensywność wszystkich refleksów maleje wraz ze wzrostem temperatury. Intensywność refleksu satelitarnego w pobliżu 610 K była porównywalna z tłem uniemożliwiając jego lokalizację.



Rys. 33. Ramka pomiarowa z zaznaczonymi trzema fragmentami – refleks satelitarny (w prostokącie), refleks główny (w okręgu) i tło (również w prostokącie z jednakową intensywnością).

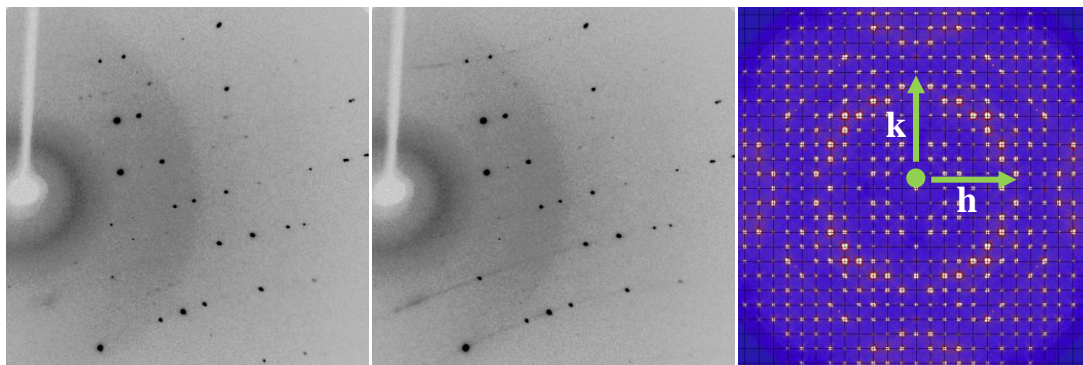


Rys. 34. Zmiany intensywności z dwóch obszarów w zakresie temperatur 330 K - 670 K. Linia czerwoną opisano zmiany dla refleksu satelitarnego, natomiast niebieską zmiany tła. Trójkątami wypełnionymi oznaczono dane pomiarowe zebrane w czasie grzania. Natomiast trójkątami pustymi przedstawiono punkty pomiarowe w czasie chłodzenia.

Zaistniałe zjawisko „wygaszania” refleksów satelitarnych może być równoznaczne z zanikiem struktury niewspółmiernie modulowanej. Obniżanie temperatury do temperatury pokojowej powodowało, że refleksy satelitarne były ponownie widoczne. Podobne zjawisko zaobserwowali w SBN70 Balagurov i in. [53]. W pracy tej podano, że refleksy satelitarne zanikały w 773 K. Na tej podstawie można więc sądzić, że temperatura przy której refleksy satelitarne „znikają” nie jest stała i zależy od stechiometrii kryształów. Wcześniejszy zanik oznak niewspółmiernej modulacji można również wytłumaczyć mniejszą ilością zamrożonych polarnych nanoobszarów (RF), których ilość zgodnie z literaturą [27] maleje wraz ze wzrostem zawartości strontu w tunelach pięciokątnych struktury krystalicznej.

Zburzenia periodyczności sieci krystalicznej w wyniku zmian temperatury powodują dodatkowo pojawienie się rozpraszania dyfuzyjnego. W przypadku niobianu strontowo - barowego zjawisko to możliwe było do zaobserwowania tylko w pomiarach powyżej temperatury przejścia fazowego. Odkryte rozpraszanie dyfuzyjne było jednak słabe i występowało tylko na płaszczyznach $\{hkl\}$ z l całkowitym.

Na rysunku (rys. 35) przedstawiono ramki pomiarowe, na których zaznaczono oznaki rozpraszania dyfuzyjnego.



Rys. 35. Ramki pomiarowe w temperaturze pokojowej – 300 K (po lewej) i powyżej przejścia fazowego – 500 K (w środku). Na zdjęciu po prawej przedstawiono rekonstrukcję przestrzeni sieci odwrotnej dla płaszczyzny $hk1$. Zielonymi strzałkami zaznaczono kierunek malejącej intensywności refleksów, która w tym przypadku zachodzi od środka obrazu (zaznaczonego zieloną kropką).

Rekonstrukcja przestrzeni sieci odwrotnej przedstawiona na rysunku 35 (po prawej) pokazuje, że spadek intensywności refleksów następuje od środka obrazu (zaznaczony na rys. 35 zieloną kropką). Jest to charakterystyczne dla modulacji przesunięciowej, która w przypadku niobianu strontowo - barowego może być związana z przesunięciem lub inaczej mówiąc „prostowaniem” pochylonych oktaedrów tlenowych. Wyniki te zostały potwierdzone dla SBN61 z wykorzystaniem promieniowania neutronowego [52]. Zaobserwowane u nas zmiany rozpraszania dyfuzyjnego i płynące z tego wnioski nie są jednak na tyle przekonujące, aby wykluczyć modulację obsadzeniową. Wyniki pomiarów Schefera i in. [51] z wykorzystaniem promieniowania neutronowego pokazują, że amplituda modulacji obsadzeniowej oktaedrów NbO_6 zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości baru w strukturze krystalicznej. Wskazuje to na to, że po części źródłem modulacji jest możliwość zajmowania tuneli pięciokątnych przez atomy strontu i baru. Wnioski te zostały potwierdzone przez Viehland i in. wykorzystującego w tym celu transmisyjny mikroskop elektronowy [139]. Zaobserwowane przez autorów niewspółmierne refleksy wyjaśniono występowaniem nanometrycznych domen ferroelektrycznych, które mogą być powodem zaistnienia opisywanych zjawisk.

Przedstawione przez autora pracy wyniki są na razie wstępne. Na ich podstawie nie udało się do tej pory jednoznacznie określić modelu i przyczyn wystąpienia modulacji struktury krystalicznej monokryształów niobianu strontowo - barowego.

Podsumowanie

Przedmiotem przedstawionej rozprawy doktorskiej były monokryształy niobianu strontowo - barowego w szerokim zakresie składów. W tym materiale w przedziale temperatur 313 K – 463 K występuje ferroelektryczna przemiana fazowa o charakterze relaksorowym. Wyznaczone w pracy subtelne zmiany strukturalne zachodzące w monokryształach niobianu strontowo - barowego, jako materiale modelowym, mogą przyczynić się do wykorzystania ich unikalnych właściwości elektrycznych, termicznych i optycznych w optoelektronice. Dalsze kompleksowe badania opisanych w pracy zjawisk zachodzących w ferroelektrykach relaksorowych mogą pozwolić na opracowanie technologii otrzymywania niobianu strontowo - barowego w postaci cienkich warstw lub kompozytów do zastosowań komercyjnych.

Dla uzyskania pożądaných wyników poznawczych znalazła zastosowanie metoda Bonda cechująca się dużą precyzją i dokładnością $\sim \Delta d/d = 10^{-6}$. Technika ta sprawdziła się doskonale, jako niezwykle czułe narzędzie do rejestrowania zmian strukturalnych zachodzących w ferroelektrykach relaksorowych. Jednak w badanych kryształach napotkano pewne ograniczenia. Dlatego część pracy poświęcono analizie warunków jakie trzeba spełnić dla uzyskania dużej precyzji i dokładności wyznaczania parametrów sieciowych. Do oceny precyzji pomiaru wykorzystano analizę statystyczną. Dla każdej serii pomiarowej wyznaczono niepewność standardową σ i niepewność standardową wielkości średniej $\bar{\sigma}$ oraz niepewność względną $\frac{\Delta a}{a}$.

Dla wszystkich składów w temperaturze pokojowej wyznaczono wartości bezwzględne parametrów sieciowych. W tym celu do wyznaczonych w pomiarach wartości wprowadzono numerycznie wyliczone poprawki aberracji systematycznych (niepewności systematyczne). Przeprowadzenie pomiarów bezwzględnych (rzeczywistych) parametru sieciowego pozwoliło na wyznaczenie charakterystyki zmian parametrów sieciowych w funkcji składu. Wyznaczone w pomiarach bezwzględnych poprawki pozwoliły na stwierdzenie, że największe znaczenie w wyznaczaniu bezwzględnych wartości parametrów sieciowych mają poprawki związane z załamaniem i rozbieżnością poziomą promieniowania rentgenowskiego o dokładnie znanej – metrycznej długości.

Napotkane w czasie pomiarów problemy nie dotyczyły tylko i wyłącznie metody badawczej, ale były również związane z naturą samego materiału. Występująca

w niobianie strontowo - barowym rozmyta przemiana fazowa, której intensywność malała wraz ze zmniejszającą się zawartością strontu w strukturze krystalicznej, wpływała pośrednio na precyzję pomiaru. Mimo to, zmierzone wartości parametrów sieciowych zostały wyznaczone w temperaturze pokojowej z względną precyzją $\Delta a/a = 6 \cdot 10^{-5}$ i $\Delta c/c = 5 \cdot 10^{-5}$.

Na podstawie zmian parametrów sieciowych stwierdzono, że w zależności od stechiometrii kryształów parametr a maleje zgodnie z funkcją kwadratową $a = -0,241x^2 + 0,104x + 12,479$, równocześnie parametr c maleje zgodnie z funkcją liniową $c = -0,147x + 4,022$ [56], gdzie x - % at. strontu. Otrzymane zależności funkcyjne porównano z wynikami Podlozhenova i in. [31]. Przedstawione w literaturze wartości nieznacznie odbiegały od wyników wyznaczonych w niniejszej pracy. Mogło to być spowodowane wykorzystaniem w badaniach monokryształów o nieznacznie innym składzie stechiometrycznym czy też innymi metodami pomiarowymi. Na podstawie wyników otrzymanych przez autorów pracy [31] stwierdzono, że zmiany parametrów sieciowych w zależności od stężenia strontu mogą być związane z wielkościami promieni jonowych strontu i baru (Sr - 131pm, Ba - 147pm) w strukturze krystalicznej.

Otrzymane przez autora pracy wartości parametrów sieciowych były porównywane z innymi danymi literaturowymi zaczerpniętymi z bazy ICSD. Składy kryształów różniły się nieznacznie i były otrzymane różnymi metodami.

Największym dokonaniem na tym etapie pracy było wyznaczenie przez autora pracy zależności zmian parametru sieciowego w funkcji stężenia strontu (rys. 14). Pozwoli to w przyszłości na precyzyjne określenie składu roztworu stałego $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ tylko na podstawie zmierzonych wartości parametru sieciowego. Zależności te zostały przedstawione w pracy własnej [56], która była już wielokrotnie cytowana [109, 110, 140 - 143].

Przeprowadzenie, w dalszej części pracy, wielu serii temperaturowych pomiarów parametrów sieciowych miało na celu precyzyjne wyznaczenie temperatury przejścia fazowego T_C oraz zaobserwowanie charakteru przemiany fazowej w funkcji stechiometrii monokryształów. Parametr sieciowy a dla wszystkich składów rośnie ze wzrostem temperatury. Natomiast parametr c maleje aż do osiągnięcia temperatury przejścia fazowego T_C , po czym zaczyna wolno wzrastać. W przypadku zmian parametru sieciowego a punkt wystąpienia przemiany fazowej obserwowany jest jako

niewielkie odstępstwo od prostoliniowego przebiegu zależności $a(T)$. Natomiast w przypadku zmian parametru sieciowego c w funkcji temperatury obserwowano wyraźny spadek wartości. Zwiększanie zawartości strontu w strukturze krystalicznej powodowało, że spadek ten miał łagodniejszy przebieg. Jest to wyraźnie widoczne w przypadku dwóch granicznych składów monokryształów niobianu strontowo - barowego. W SBN35 obserwowano skokową zmianę parametru sieciowego w temperaturze T_C , a dla SBN72 zależność ta miała niemal ciągły przebieg uniemożliwiający dokładną lokalizację punktu przemiany. Zgodnie z teorią Landaua zaobserwowane zmiany parametru sieciowego c odniesiono do charakteru zmian parametru porządku. Na tej podstawie wstępnie określono charakter przemiany fazowej, jako nieciągłą (skokową) i ciągłą, w zależności od zawartości strontu w strukturze krystalicznej. Zmiany te, w dalszej części pracy, przeanalizowano z wykorzystaniem innej procedury badawczej.

Otrzymane w niniejszej pracy wyniki temperaturowych zmian parametrów sieciowych porównano z pracami Quadriego i in. [54, 55], który po raz pierwszy przeprowadził temperaturowe pomiary dla monokryształów SBN75. Nieciągłą zmianę parametru sieciowego w temperaturze T_C , opisaną w pracach [54, 55], wyjaśniano występowaniem w tym obszarze dwóch stanów polarnych, tj. dwóch faz – ferroelektrycznej i paraelektrycznej.

Analizując zmiany pochodnej i drugiej pochodnej parametru sieciowego po temperaturze określono temperaturę przemiany fazowej (rys. 16 – 17 oraz rys. 19 – 23). Uzyskane wartości temperatur T_C potwierdzone zostały badaniami zmian podatności elektrycznej $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ [33] w funkcji składu, temperatury oraz częstotliwości pola elektrycznego, w którym dokonano pomiaru.

W oparciu o uzyskane dane opracowano zależność zmian temperatury przejścia fazowego T_C w funkcji stężenia strontu. Na tej podstawie stwierdzono, że temperatura T_C maleje zgodnie z równaniem: $T_C = 619,61x^2 - 1052,5x + 751,02$. Podobne badania opisujące charakter zmian temperatury T_C w funkcji stężenia strontu został przedstawione wcześniej przez Davida i in. [132]. W badaniach tych temperatury przejść fazowych dla różnych składów SBN zostały wyznaczone z zależności drugiej pochodnej polaryzacji w funkcji temperatury. Uzyskane przez autora pracy temperatury przemiany fazowej T_C potwierdzają hipotezę, w której temperatura przejścia fazowego maleje przy wzroście stosunku Sr/Ba, co również wcześniej w badaniach zauważyli Kim i in. [29].

Wyznaczenie temperaturowej zależności parametrów sieciowych pozwoliło dodatkowo zaobserwować anizotropię rozszerzalności termicznej α w szerokim zakresie temperatur. Stwierdzono, że dla wszystkich składów ma miejsce ujemna rozszerzalność termiczna wzdłuż osi Z (w kierunku $[001]$), a równocześnie dla parametru a wartość ta rośnie (w kierunku $[100]$ i $[010]$). Maksimum / minimum liniowej rozszerzalności termicznej występowało w temperaturze przemiany fazowej. Quadri i in. [54] sugerowali, że powodem ujemnej rozszerzalności termicznej mogą być wzbudzone temperaturą ruchy jonów niobu wewnątrz oktaedrów tlenowych. Jony te poruszając się prostopadle do łańcucha $O - Nb - O$, będącego również główną osią oktaedru tlenowego, powodują ograniczenie w segregacji wiązania $O - O$ wzdłuż osi Z [54]. Podobne wnioski przedstawili Chernaya i in. [57]. Według autorów wzrost niecentryczności dystorsji oktaedrów tlenowych $Nb(1)O_6$ i $Nb(2)O_6$ jest ściśle związany ze zmianą stosunku Sr/Ba . Przypuszcza się, że przemieszczenie jonów Nb ze środka oktaedrów tlenowych powoduje wzrost kwadratowej podatności optycznej d_{33} .

Wyznaczenie zależności rozszerzalności termicznej w funkcji temperatury pozwoliło również na zaobserwowanie poszerzającego się obszaru przejścia fazowego wraz ze wzrostem zawartości strontu w strukturze. Zmniejszenie zawartości strontu powoduje, że każdy rodzaj atomów zajmuje swoje miejsce w odpowiednich pozycjach A (dla Sr) i B (dla Ba) [27]. Można przyjąć założenie, że odpowiedzialne za to są występujące w SBN nanoobszary ferroelektryczne, które powodują rozmycie przejścia fazowego. W badaniach Shvartsmana i in. [27] stwierdzono bowiem, że ilość nanoobszarów rośnie wraz z zawartością strontu.

Największym dokonaniem tego etapu pracy było precyzyjne wyznaczenie temperatur T_C na podstawie temperaturowych zmian parametrów sieciowych monokryształów SBN. Wyznaczenie przez autora pracy zależności zmian temperatury przejścia fazowego T_C względem stężenia strontu pozwolą w przyszłości na precyzyjne określenie tej temperatury tylko na podstawie znajomości zawartości strontu w roztworze stałym $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$.

Mimo wyznaczenia dokładnych wartości temperatury przemiany fazowej T_C trudno było jednoznacznie określić jej charakter. W tym celu przeprowadzono szczegółową analizę odkształceń sieci krystalicznej niobianu strontowo - barowego. Odnosząc się do teorii Landaua stwierdzono, że wspomniany wcześniej „skok”

parametru sieciowego c musi być związany ze zmianą parametru porządku η , a to z kolei wiąże się z deformacją sieci krystalicznej. Dlatego posługując się metodami analitycznymi wyznaczono, w oparciu o wykresy zmian parametrów komórki elementarnej w funkcji temperatury, wartości współczynnika krytycznego β . Na tej podstawie określono charakter przejścia fazowego.

Stwierdzono, że wartości współczynnika krytycznego β dla SBN35, SBN40 i SBN42 są niemal takie same ($\approx 0,2$) co sugeruje, że w tych materiałach przejście fazowe ma charakter zbliżony do modelu trójkrytycznego ($\beta = 0,25$). Podobną wartość zaobserwowano w tytanianie ołowiu, który posiada przejście fazowe typowe dla ferroelektryków (nieciągłe) [136]. Wartości wykładnika krytycznego dla SBN59 i SBN72 również są podobne ($\beta \approx 0,17$). Parametr porządku w tym przypadku spełnia w przybliżeniu warunki dwuwymiarowego modelu Isinga ($\beta = 0,125$). Wynik ten jest zgodny z koncepcją proponowaną przez Kleemanna i in. [137], w której autorzy skupiają się na występowaniu w monokryształach SBN nieruchomych w danej temperaturze nanopolarnych obszarów wykazujących charakter ferroelektryczny pomimo, że makroskopowo materiał ten jest relaksorem.

Opracowana przez autora pracy metoda określania charakteru przejścia fazowego tylko na podstawie wartości wykładnika krytycznego β wyznaczonego ze zmian odkształcenia sieci krystalicznej jest dokładna. Jednak w przypadku SBN51 nie można było jednoznacznie określić charakteru przejścia fazowego. Można sądzić, że SBN51 jest składem granicznym, w którym krzyżują się właściwości ferroelektryka (SBN35) i relaksora (SBN72). W związku z tym określenie charakteru przemiany fazowej i powiązanie jej ze zjawiskami zachodzącymi w strukturze krystalicznej wymaga dalszych szczegółowych badań, uwzględniając inne techniki badawcze.

W ostatnim rozdziale pracy podjęto też próbę udokładnienia grupy przestrzennej fazy ferroelektrycznej i paraelektrycznej dla SBN40 wykorzystując w tym celu czterokołową dyfraktometrię. Na podstawie otrzymanych danych pomiarowych potwierdzono, że w temperaturze pokojowej monokryształy SBN40 posiadają strukturę o grupie przestrzennej $P4bm$. Natomiast powyżej temperatury przejścia fazowego struktura ta przechodzi do centrosymetrycznej fazy paraelektrycznej o grupie przestrzennej $P4/mbm$.

Analiza zarejestrowanych obrazów dyfrakcyjnych pozwoliła na zaobserwowanie kilku oznak modulacji struktury krystalicznej, opisanej wcześniej przez Bursilla i in. [107] wykorzystującego wysokorozdzielczy transmisyjny mikroskop elektronowy. W niniejszej pracy, w wyniku badań wykonanych na czterokołowym dyfrakto-metrze stwierdzono, że na zarejestrowanych obrazach dyfrakcyjnych w pobliżu głównych refleksów znajdują się słabsze refleksy satelitarne na płaszczyznach $\{h,k,l\pm\frac{1}{2}\}$. Wektor modulacji wyznaczony w czasie pomiarów był zbliżony do wartości wektora wyznaczonego dla SBN61 w pracy [52]. Stwierdzono, że intensywność wszystkich refleksów maleje wraz ze wzrostem temperatury. Dla refleksów satelitarnych w pobliżu 610 K ich intensywność była niemal równa intensywności tła. Może to być równoznaczne z zanikiem struktury niewspółmiernie modulowanej. Podobne zjawisko zaobserwowali w SBN70 Balagurov i in. [53]. Jednak w ich przypadku refleksy satelitarne zanikały dopiero w 773 K. Na tej podstawie wysunięto przypuszczenia, że temperatura w której refleksy satelitarne „zanikają” nie jest stała i zależy od stechiometrii kryształów. Wcześniejszy zanik oznak niewspółmiernej modulacji można powiązać z mniejszą ilością zamrożonych polarnych nanoobszarów (RF), których ilość zgodnie z literaturą [27] rośnie wraz ze wzrostem zawartości strontu w strukturze krystalicznej.

Na podstawie analizy obrazów dyfrakcyjnych stwierdzono, że występujące w niobianie strontowo - barowym rozpraszanie dyfuzyjne pojawia się jedynie powyżej temperatury przejścia fazowego (dla SBN40 $T_C = 429$ K). Odkryte rozpraszanie dyfuzyjne było jednak słabe i występowało tylko na płaszczyznach $\{hkl\}$ z l całkowitym. Wykonana rekonstrukcja przestrzeni sieci odwrotnej pokazała typowy charakter dla modulacji przesunięciowej, która w przypadku niobianu strontowo - barowego związana jest z reorganizacją oktaedró-w tlenowych.

Otrzymane w pracy rezultaty zostały potwierdzone wynikami dla SBN61 z wykorzystaniem promieniowania neutronowego [52]. Zaobserwowane przez autora pracy zmiany rozpraszania dyfuzyjnego i płynące z tego wnioski nie były na tyle jednoznaczne, aby wykluczyć modulację obsadzeniową. Wyniki pomiarów Schefera i in. [51] z wykorzystaniem promieniowania neutronowego pokazały bowiem, że amplituda modulacji obsadzeniowej oktaedró-w NbO_6 zmniejszała się wraz ze wzrostem zawartości baru w strukturze krystalicznej. Mogłoby to wskazywać, że źródłem modulacji struktury krystalicznej jest obsadzenie tuneli pięciokątnych przez atomy strontu i baru. Wnioski te zostały potwierdzone przez Viehlanda i in. wykorzystujących

w tym celu transmisyjny mikroskop elektronowy [139]. Zaobserwowane przez autorów niewspółmierne refleksy mogą być związane występowaniem nanometrycznych domen ferroelektrycznych, które mogą być powodem zaistnienia opisywanych w pracy zjawisk. Przedstawione w tej części wyniki badań własnych są na razie wstępne i w dalszym ciągu powinny być kontynuowane.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań potwierdzono postawioną na wstępie tezę. Wykorzystując rentgenowską technikę precyzyjnego pomiaru parametrów sieciowych możliwe jest zaobserwowanie subtelnych zmian strukturalnych i określenie charakteru przejścia fazowego monokryształów niobianu strontowo - barowego w całym zakresie składów. Można to przedstawić w postaci następujących wniosków:

1. Zastosowanie rentgenowskiej metody Bonda pozwoliło na wyznaczenie dla wszystkich dostępnych składów monokryształów niobianu strontowo – barowego $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ dokładnych wartości parametrów sieciowych z precyzją $\Delta a/a = 6 \cdot 10^{-5}$ i $\Delta c/c = 5 \cdot 10^{-5}$.
2. Zmiany parametrów sieciowych w funkcji temperatury umożliwiły wyznaczenie temperatury przemiany fazowej (T_C) z fazy ferroelektrycznej do paraelektrycznej. Wyznaczono charakter zmian parametrów sieciowych i temperatur przemian fazowej (T_C) w funkcji składu. Wykazano anizotropię współczynników rozszerzalności termicznej α . Stwierdzono, że w kierunku [001] współczynnik α ma wartość ujemną.
3. Szczegółowa analiza parametrów sieciowych wykazała występowanie przemiany fazowej typu porządek – nieporządek. Na podstawie zmieniającego się parametru porządku wyznaczono wartości współczynnika krytycznego β . Pozwoliło to na określenie charakteru zachodzącej w monokryształach SBN przemiany fazowej, który zmieniał się od zgodnego z modelem trójkrytycznym (charakterystycznego dla materiałów ferroelektrycznych) do zgodnego z dwuwymiarowym modelem Isinga (charakterystycznego dla ferroelektryków relaksorowych).
4. Badania przy pomocy czterokołowego dyfraktometru rentgenowskiego potwierdziły występowanie w SBN40 struktury o grupie przestrzennej $P4bm$, która powyżej temperatury T_C przechodzi do centrosymetrycznej fazy paraelektrycznej o grupie przestrzennej $P4/mbm$. Na podstawie występujących refleksów satelitarnych stwierdzono modulację struktury krystalicznej. Wstępna analiza zmian rozpraszania dyfuzyjnego nie była wystarczająca aby jednoznacznie określić typ modulacji (obsadzeniowa czy przesunięciowa) występującej w monokryształach niobianu strontowo – barowego.

Literatura

- [1] W. L. Bond, *Acta Cryst.* **13**, 814 (1960)
- [2] A. Magneli, *Acta Chem. Scand* **7**, 315 (1953)
- [3] S. Srikanta, V. B. Tare, A.P.B. Sinha, A.B. Biswas, *Acta Cryst.* **15**, 255 (1962)
- [4] A. Magneli, Arne, *Acta Chem. Scand* **42**, 20 (1988)
- [5] A. Simon, J. Ravez, *Comptes Rendus Chimie.* **9**, 1268 (2006)
- [6] M. C. Foster, G. R. Brown, R. M. Nielson, S. C. Abrahams, *Journal of Applied Crystallography* **30**, 495 (1997)
- [7] M. Eßer, M. Burianek, P. Held, J. Stade, S. Bulut, C. Wickleder, M. Mühlberg, *Cryst. Res. Technol.* **38**, 457 (2003)
- [8] X. L. Zhu, X. M. Chen, *Applied Physics Letters* **96**, 0329013 (2010)
- [9] X. L. Zhu, X. Li, K. Li, X. M. Chen., *J. Am. Ceram. Soc.* **97**, 329 (2014)
- [10] L. Pardo, J. Ricote, *Multifunctional Polycrystalline Ferroelectric Materials: Processing and Properties*, Springer Science & Business Media 2011
- [11] Z. Surowiak, *Elektroceramika ferroelektryczna*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2004. s.193-195
- [12] Y. Xu, *Ferroelectrics materials and their applications*. Amsterdam, North-Holland, 1991, strona 101
- [13] R. U. Devlikanova, *Neorg. Mater.* **10**, 1303 (1994).
- [14] J. Gardner, M. D. Finlay, D. Morrison, *Dalton Transactions* **43**, 11687 (2014)
- [15] T. Wei, Y.Q. Wang, C.Z. Zhao, L.Q. Zhan, *Materials Research Bulletin* **60**, 111 (2014)
- [16] J. Klamut, K. Durczewski, J. Sznajd, *Wstęp do fizyki przejść fazowych*, Zakład narodowy im. Osolińskich – Wydawnictwo PAN, Wrocław 1979
- [17] L. E. Cross, *Ferroelectrics* **151**, 305 (1994)
- [18] L. E. Cross, *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987)
- [19] A. A. Bokov, Z.G. Ye, *J. Mater. Sci.* **41**, 31 (2006)
- [20] V. V. Gladki, V. A. Kirikov, S. V. Nekhlyudov, T. R. Volk, L. I. Ivleva, *JETP Letters* **71**, 24 (2000)
- [21] G. A. Smolenski, W. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, C. N. Popov, *Fiz. Tverd. Tela.* **2**, 2906 (1960)
- [22] W. Kleemann, *J. Mater. Sci.* **41**, 129 (2006)

-
- [23] W. Kleemann, J. Dec, P. Lehnen, R. Blinc, B. Zalov and R. Pankrath, *Europhys. Lett.* **57**, 14 (2002)
- [24] G. Sumara, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R367 (2003)
- [25] G. Burns and F. H. Dacol, *Phys. Rev. B* **28**, 2527 (1983)
- [26] P. Lehnen, W. Kleemann, Th. Woike, and R. Pankrath, *Eur. Phys. J. B* **14**, 633 (2000)
- [27] V. V. Shvartsman, J. Dec, S. Miga, T. Łukasiewicz, W. Kleemann, *Ferroelectrics* **376**, 1 (2008)
- [28] V. V. Svartsman, W. Kleemann, T. Łukasiewicz, J. Dec, *Phys. Rev. B* **77**, 054105 (2008)
- [29] M. S. Kim, P. Wong, J. M. Lee, J. J. Kim, H. Y. Lee, S. H. Cho, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 7042 (2002)
- [30] J. G. Carrio, Y. P. Mascarenhas, W. Yelon, I. A. Santos, D. Garcia, J. A. Eiras, *Mater. Res.* **5**, 57 (2002)
- [31] S. Podlozhenov, H. A. Graetsch, J. Schneider, M. Ulex, M. Wöhlecke, K. Betzler, *Acta Cryst. B* **62**, 960 (2006)
- [32] A.S. Bhalla, R. Guo, L. E. Cross, G. Burns, F. H. Dacol, and R. R. Neurgaoker, *Journal of Applied Physics* **71**, 5591 (1992)
- [33] T. Łukasiewicz, M. Świrkowicz, J. Dec, W. Hofman, W. Szyrski, *J. Cryst. Growth* **310**, 1464 (2008)
- [34] M. Ulex, R. Pankrath, K. Betzler, *J. Cryst. Growth* **271**, 128 (2004).
- [35] P. B. Jamieson, S. C. Abrahams, and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **48**, 11, 5048 (1968)
- [36] J. R. Carruthers, M. Grasso, *J. Electrochem. Soc.* **117**, 1426 (1970)
- [37] Ch. Nikasch, M. Göbbels, *J. Crystal Growth* **269**, 324 (2004)
- [38] K. Nagata, Y. Yamamoto, H. Igarashi, and K. Okazaki, *Ferroelectrics* **38**, 853 (1981)
- [39] A. Bhanumathi, S. Narayana Murty, K. Umakantham, K. Chandra Mouli, G. Padmavathi, K. Tirumala Rao, and V. Syamalamba, *Ferroelectrics* **102**, 173 (1990);
- [40] T. T. Fang, N. T. Wu, F. S. Shiau, *Journal of Materials Science Letters* **13**, 1746 (1994)
-

-
- [41] V. D. Antsigin, V. M. Egorov, E. G. Kostsov, V. K. Malinovsky, L. N. Sterelyukhina, *Ferroelectrics* **63**, 235 (1985)
- [42] S. S. Thöny, K. E. Youden, J. S. Jr. Harris, L. Hesselink, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2018 (1994)
- [43] M. Lee, , R. S. Feigelson, *J. Cryst. Growth* **180**, 220 (1997)
- [44] H. S. Lee, J. P. Wilde, R. S. Feigelson, *J. Cryst. Growth* **187**, 89(1998)
- [45] P. Pacek, K. Wokulska, J. Dec, T. Łukasiewicz, *Solid State Phenomena* **130**, 73 (2007)
- [46] S. M. Kaczmarek, D. Piwowarska, K. Matyjasek, M. Orłowski, L. I. Ivleva, *Optical Materials* **31**, 1794 (2009)
- [47] R. Guo, J. F. Wang, J. M. Pova, A. S. Bhalla, *Materials Letters* **42**, 130 (2000)
- [48] T. S. Chernaya, B. A. Maksimov, I. A. Verin, L. I. Ivleva, V. I. Simonov, *Kristallografiya* **42**, 421 (1997)
- [49] R. G. Mendes, E. B. Araújo, J. A. Eiras, *Mater. Res.* **4**, 113(2001)
- [50] T. S. Chernaya, T. R. Volk, I. A. Verin, L. I. Ivleva, V. I. Simonov, *Crystallogr. Rep.* **47**, 213 (2002)
- [51] J. Schefer, D. Schaniel, V. Petricek, Th. Woike, A. Cousson, M. Woehlecke, *Z. Kristallogr.* **223**, 399 (2008)
- [52] Th. Woike, V. Petricek, M. Dusek, et al., *Acta Cryst. B* **59**, 28 (2003)
- [53] A. M. Balagurov, F. Prokert, B. N. Savenko, *Phys. Stat. Sol. (a)* **103**, 131 (1987)
- [54] S. B. Qadri, J. A. Bellotti, A. Garzarella, D. H. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 251914 (2005)
- [55] S. B. Qadri, J. A. Bellotti, A. Garzarella, T. Wieting, D. H. Wu, N. A. Mahadik, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 222911 (2006)
- [56] R. Paszkowski, K. Wokulska, T. Łukasiewicz, J. Dec, *Cryst. Res. Technol.* **48**, 413 (2013)
- [57] T. S. Chernaya, B. A. Maksimov, T. R. Volk, L. I. Ivleva, and V. I. Simonov, *Physics of the Solid State* **42**, 1716 (2000)
- [58] S. N. Murty, G. Padmavathi, A. Bhanumathi, K. L. Murty, *Phys. Stat. Sol. (a)* **128**, K47 (1991)
- [59] S. Tanaka, T. Takahashi, K. Uematsu, *Journal of the European Ceramic Society* **34**, 3723 (2014)
- [60] H. Ye, Z. Shen, C. L. Mak, K. H. Wong, *J. Mater Sci.* **41**, 7283 (2006)
-

-
- [61] E. Nogas-Ćwikiel, *Materialy Ceramiczne /Ceramic Materials/* **62**, 70 (2010);
- [62] S. Naresh Kumar, P. Kumar, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **10**, E11 (2013)
- [63] K. Megumi, N. Nagatsuma, Y. Kashiwada, Y. Furuhashi, *J. Mater. Sci.* **11**, 1583 (1976)
- [64] L. I. Ivleva, N. V. Bogodaev, N. M. Polozkov, V. V. Osiko, *Optical materials* **4**, 168 (1995)
- [65] S. Takekawa, Y. Furukawa, M. Lee, K. Kitamura, *J. Cryst. Growth* **229**, 238 (2001)
- [66] S. Takekawa, Y. Furukawa, M. Lee, K. Kitamura, *J. Cryst. Growth* **229**, 212 (2001)
- [67] A. M. Glass, *J. Appl. Phys.* **40**, 4699 (1969)
- [68] S. I. Lee, W. K. Choo, *Ferroelectrics* **87**, 209 (1988)
- [69] A. M. Glass, *Appl. Phys. Lett.* **13**, 147 (1968)
- [70] P. V. Lenzo, E. G. Spencer, A. A. Ballman, *Appl. Phys. Lett.* **11**, 23 (1967)
- [71] K. Nagata, Y. Yamamoto, H. Igarashi, And K. Okazaki, *Ferroelectrics* **38**, 853 (1981)
- [72] N. S. VanDamme, A. E. Sutherland, L. Jones, K. Bridger, S. R. Winzer, *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 1785 (1991)
- [73] T. Imai, S. Yagi, K. Yamazaki, O. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 1984 (1999)
- [74] E. L. Venturini, E. G. Spencer, P. V. Lenzo, A. A. Ballman, *J. Appl. Phys.* **39**, 343 (1968)
- [75] M. D. Ewbank, R. R. Neurgaonkar, W. K. Cory, J. Feinberg, *J. Appl. Phys.* **62**, 374 (1987)
- [76] K. Hayashi, U. Kubo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, 1379 (1982)
- [77] G. T. Davis, M. G. Broadhurst et al. *Ferroelectrics* **57**, 73 (1984)
- [78] J. R. Oliver, R. R. Neurgaonkar, L. E. Cross, *J. Appl. Phys.* **64**, 37 (1988)
- [79] L. Landau, *Ukr. J. Phys.* **53**, 25 (2008)
- [80] A. A. Middleton, D. S. Fisher, *Phys. Rev. B* **65**, 134411 (2002)
- [81] G. Jug, *Phys. Rev. B* **27**, 609 (1983)
- [82] A. S. Bhalla, R. Guo, L. E. Cross, G. Burns, F. H. Dacol, R. R. Neurgaonkar, *Phys. Rev. B* **36**, 2030 (1987)
- [83] K. Uchino and S. Nomura, *Ferroelectr. Lett.* **44**, 55 (1982)
- [84] S. J. Butcher, N. W. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 595 (1991)
-

-
- [85] M. Lines and A. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Oxford University Press, Oxford, 1977.
- [86] T. Volk, Th. Woike, U. Doerfler, R. Pankrath, L. Ivleva, M. Woehlecke, *Ferroelectrics* **203**, 457 (1997).
- [87] K. Megumi, H. Kozuka, M. Kobayashi, Y. Furuhashi, *Appl. Phys. Lett.* **30**, 631 (1977)
- [88] Y. Xu, *Ferroelectrics materials and their applications*, North-Holland, New York 1991, Rozdział 6, s. 259.
- [89] L. Zhang, Z. Shao, X. Mu, H. Chen, and M. Jiang, *Opt. Commun.* **123**, 587 (1996).
- [90] X. Shen, Z. Zhao, X. Lu, Q. Jiang, J. Zhang, H. Xi, L. Song, S. Zhang, J. Han, H. Chen, *J. Appl. Phys.* **86**, 3371 (1999).
- [91] R. R. Neurgaonkar, W. K. Cory, J. R. Oliver, E. J. Sharp, M. J. Miller, W. W. Clark III, G. L. Wood, G. J. Salamo, *Mater. Res. Bull.* **24**, 589 (1989)
- [92] Ming-Hua Li, Tow-Chong Chong, Xue-Wu Xu, *J. Appl. Phys.* **89**, 5644 (2001).
- [93] T. S. Chernaya, T. R. Volk, B. A. Maksimov, M. K. Blomberg, L. I. Ivleva, I. A. Verin, V. I. Simonov, *Crystallogr. Rep.* **48**, 933 (2003).
- [94] M. Li, X. Xu, D. Qiu, T. C. Chong, H. Kumagai, M. Hirano, *J. Cryst. Growth* **211**, 225 (2000).
- [95] T. Volk, D. Isakov, V. Salobutin, L. Ivleva, P. Lykov, V. Ramzaer, M. Wohlecke, *Solid State Communications* **130**, 223 (2004).
- [96] S. M. Kaczmarek, M. Orłowski, T. Skibiński, A. Jasik, L.I. Ivleva, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **23**, 80 (2010).
- [97] R. R. Neurgaonkar, J. R. Olivier, W. K. Cory, L. E. Cross, D. Viehland, *Ferroelectrics* **160**, 265 (1994).
- [98] T. Volk, V. Solobutin, L. Ivleva, N. Polozkov, R. Pankrath, M. Wohlecke, *Phys. Solid State* **42**, 2129 (2000).
- [99] M. O. Ramírez, D. Jaque, L. E. Bausá, J. García Solé, A. A. Kaminskii, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 267401 (2005).
- [100] A. Rodenas, C. Jacinto, L. R. Freitas, D. Jaque, T. Catunda, *Phys. Rev. B* **79**, 033108 (2009).
- [101] J. J. Romero, D. Jaque, J. García Solé, A. A. Kaminskii, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1961 (2001).
-

-
- [102] P. Molina, M. O. Ramirez, L. E. Bausa, *Adv. Funct. Mater.* **18**, 709 (2008) .
- [103] I. I. Oprea, U. Voelker, A. Niemer, R. Pankrath, S. Podlozhenov, K. Betzler, *Optical Materials* **32**, 30 (2009).
- [104] D. Kasprowicz, T. Runka, A. Speghini, D. Falcomer, J. García Solé, M. Battinelli, *J. of Luminescence* **128**, 985 (2008).
- [105] J. Warczewski, *Krystaliczne struktury modulowane*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993, s. 17
- [106] J. Schneck, J. C. Tolédano, C. Joffrin, J. Aubree, B. Joukoff, A. Gabelotaud, *Phys. Rev. B* **25**, 1766 (1982)
- [107] L. A. Bursill, P. J. Lin, *Acta Cryst. B* **43**, 49(1987)
- [108] J. Schefer, D. Schaniel, V. Pomjakushin, U. Stuhr, V. Petricek, Th. Woike, M. Wohlecke, M. Imlau, *Phys. Rev. B* **74**, 134103 (2006)
- [109] H. A. Graetsch, J. Schreuer, M. Burianek, M. Mühlberg, *Journal of Solid State Chem.* **196**, 255 (2012)
- [110] H. A. Graetsch, C. S. Pandey, J. Schreuer, M. Burianek and M. Mühlberg, *Acta Cryst. B* **70**, 743 (2014)
- [111] H. Y. Zhang, X.H. He, Y.H. Shih, L. Yan, *J. Mod. Opt.* **41**, 669 (1994)
- [112] J. B. Thaxter, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 210 (1969)
- [113] J. B. Thaxter, M. Kestigian, *Appl. Opt.* **13**, 913 (1974);
- [114] F. Micheron, C. Mayeux, J.C. Trotier, *Appl. Opt.* **13**, 784 (1974);
- [115] S. Redfield, L. Hesselink, *Opt. Lett.* **13**, 880 (1988)
- [116] S. Kewitsch, M. Segev, A. Yariv, G. J. Salamo, T. W. Towe, E. J. Sharp, R. R. Neurgöcker, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3068 (1994)
- [117] J. M. Marx, Z. Tang, O. Eknoyan, H. F. Taylor, R. R. Neurgöcker, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 274 (1995)
- [118] L. R. Freitas, C. Jacinto, A. Ródenas, D. Jaque, T. Catunda, *J. of Luminescence* **128**, 1013 (2008)
- [119] F. Le Goupil, A. K. Axelsson, M. Valant, T. Lukasiewicz, J. Dec, A. Berenov, N. McN. Alford, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 222911 (2014)
- [120] J. Härtwig, J. Bak-Misiuk, H. Berger, H.-G. Brühl, Y. Okada, S. Grosswig, K. Wokulska, J. Wolf, *Phys. Stat. Sol. (a)* **142**, 19 (1994)
- [121] J. Härtwig, S. Grosswig, *Phys. Stat. Sol. (a)* **115**, 369 (1989)
- [122] H. Berger, *X-Ray Spectrom.* **15**, 241 (1986)
-

-
- [123] G. Holzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Härtwig, and E. Förster, *Phys. Rev. A* **56**, 4554 (1997)
- [124] S. Grosswig, J. Härtwig, U. Alter, A. Christoph, *Cryst. Res. Technol.* **18**, 501 (1983)
- [125] S. Grosswig, K. H. Jäckel, R. Kittner, *Cryst. Res. Technol.* **21**, 133 (1986)
- [126] K. Wokulska, *Precyzyjny pomiar parametrów sieciowych i jego zastosowanie do badania struktury kryształów roztworów stałych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 1997
- [127] S. Grosswig, *Praca doktorska*, FSU Jena 1984
- [128] K. Wieteska, W. Wierzchowski, A. Malinowska, M. Lefeld-Sosnowska, M. Świrkowicz, T. Łukasiewicz, C. Paulmann, *Radiation Physics and Chemistry* **93**, 87 (2013)
- [129] K. Łukasiewicz, A. Pietraszko, D. Kucharczyk, M. Malinowski, J. Stępień-Damn, E. Urbanowicz, *Precyzyjne pomiary stałych sieciowych kryształów metodą Bonda*, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław 1976
- [130] K. Łukasiewicz, D. Kucharczyk, M. Malinowski, A. Pietraszko, *Krystall und Technik* **13**, 561 (1978)
- [131] N. M. Shorrocks, R. W. Whatmore, S. T. Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **15**, 2469 (1982)
- [132] C. David, T. Granzow, A. Tunyagi, M. Wöhlecke, Th. Woike, K. Betzler, M. Ulex, M. Imlau, R. Pankrath, *Phys. Stat. Sol. (a)* **201**, R49 (2004)
- [133] Myoung-Sup Kim, P. Wang, Joon-Hyung Lee, Jeong-Joo Kim, Hee Young Lee, Sang-Hee Cho, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 7042 (2002)
- [134] M. A. Carpenter, J. F. J. Bryson, G. Catalan, and C. J. Howard, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 045901 (2012)
- [135] S. A. Hayward, E. K. H. Salje, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 1421 (1998)
- [136] R. W. Whatmore, R. Clarke, and A. M. Glazer, *J. Phys. C: Solid State Phys* **11**, 3089 (1978)
- [137] W. Kleemann, J. Dec, V. V. Shvartsman, Z. Kutnjak, Th. Braun, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 065702 (2006)
- [138] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **64**, 112 (2008)
- [139] D. Viehland, Z. Xu, W.-H. Huang, *Philosophical Magazine A* **71**, 205 (1995)
-

- [140] P. Ondrejko, M. Kempa, J. Kulda, B. Frick, M. Appel, J. Combet, J. Dec, J. Hlinka, T. Lukasiewicz, *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 16 (2014)
- [141] J. A. Bock, S. Trolier-McKinstry, G. D. Mahan, C. A. Randall, *Phys. Rev. B* **90**, 11 (2014)
- [142] S. Mahlik, A. Lazarowska, A. Speghini, M. Bettinelli, M. Grinberg, *J. of Luminescence* **152**, 62 (2014)
- [143] S. Mahlik, A. Lazarowska, A. Speghini, M. Bettinelli, M. Grinberg, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 165502 (2014)

Spis tabel

Tabela 1.	Zestawienie podstawowych właściwości w ferroelektryków i relaksorów [24].....	12
Tabela 2.	Zestawienie wartości parametrów sieciowych dla składów SBN otrzymane różnymi metodami i przy zastosowaniu odmiennych metod badawczych..	18
Tabela 3.	Wybrane właściwości niobianu strontowo - barowego [74, 76, 77].....	22
Tabela 4.	Szacunkowe wielkości typowych aberracji systematycznych i ich wpływ na wartość parametru sieciowego.	37
Tabela 5.	Porównanie składów nominalnych i rzeczywistych monokryształów SBN.	41
Tabela 6.	Zestawienie wyników z 10 pomiarów parametru sieciowego a w temperaturze pokojowej i wyznaczone niepewności pomiarowe dla SBN40.....	48
Tabela 7.	Zestawienie wyników z 10 pomiarów parametru sieciowego c w temperaturze pokojowej i wyznaczone niepewności pomiarowe dla SBN40.....	48
Tabela 8.	Poprawki wraz z wartościami parametru sieciowego a dla monokryształów SBN35 wyznaczonych dla refleksu $16,0,0$	49
Tabela 9.	Poprawki wraz z wartościami parametru sieciowego c dla monokryształów SBN35 wyznaczonych dla refleksu 005	49
Tabela 10.	Poprawki wraz z wartościami parametru sieciowego a dla monokryształów SBN59 wyznaczonych dla refleksu $16,0,0$	50
Tabela 11.	Poprawki wraz z wartościami parametru sieciowego c dla monokryształów SBN59 wyznaczonych dla refleksu 005	50
Tabela 12.	Wartości bezwzględnego pomiaru parametrów sieciowych wraz z poprawkami w funkcji koncentracji strontu.....	52
Tabela 13.	Zestawienie parametrów sieciowych SBN zaczerpnięte z bazy ICSD	55

Tabela 14. Wartości współczynników rozszerzalności termicznej dla różnych składów monokryształów SBN	68
Tabela 15. Temperatuty przejścia fazowego w zależności od składu monokryształów SBN.....	70
Tabela 16. Wartości dopasowania do funkcji $A(T - T_C)^{2\beta}$ wraz z niepewnościami standardowymi	79
Tabela 17. Wyniki udokładniania struktury krystalicznej monokryształu SBN40	81

Spis rysunków

- Rysunek 1.** Rzut na płaszczyznę (001). Przerywanymi liniami zaznaczono komórkę elementarną tetragonalnego brązu wolframowego. Komórka elementarna zbudowana jest z 10 oktaedrów (8 na własność, 4 współdzieli z sąsiednimi komórkami) i ma wysokość jednego oktaedru. Kolorowymi kołami i krzyżykiem zaznaczono pozycję A1, A2 i C. Natomiast jednakowej wielkości małe koła białe i czarne oznaczają dwa rodzaje kationów B znajdujących się we wnętrzu oktaedrów tlenowych..... 8
- Rysunek 2.** a) Projekcja komórki elementarnej SBN na płaszczyźnie (001) prostopadłej do osi krystalograficznej Z. Pozycje A i B₂ zajmowane są przez atomy Ba i Sr, natomiast w B₁ znajdują się atomy Ba. Pozycje C i B₃ pozostają puste - nieobsadzone. Atomy niobu (czerwone koła na rysunku b) znajdują się wewnątrz oktaedrów tlenowych. b) Tunele w strukturze SBN: B - pięciokątne, A – czworokątne, C – trójkątne. Zaznaczono pozycje oktaedrów tlenowych z atomami niobu..... 14
- Rysunek 3.** Jedna warstwa oktaedrów tlenowych widziana w rzucie na płaszczyznę (100). Atomy strontu i baru znajdują się w połowie wysokości komórki 15
- Rysunek 4.** Zmodyfikowany trójskładnikowy diagram fazowy układu BaO-SrO-Nb₂O₅ wykonany dla temperatury pokojowej [36]. Stwierdzono dwie fazy będące roztworami stałymi SBN: I. Tetragonalny roztwór stały Ba_xSr_{5-x}Nb₁₀O₃₀, II. Rombowa modyfikacja roztworu stałego Ba_xSr_{5-x}Nb₁₀O₃₀ 16
- Rysunek 5.** Pseudobinarny diagram fazowy układu SrNb₂O₆ - BaNb₂O₆ [37]. 16
- Rysunek 6.** Zmiany parametru sieciowego niobianu strontowo - barowego Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆ w zależności od stężenia strontu wykonane dla proszków (kółka i kwadraty) i monokryształów (wypełnione trójkąty). Liniami przedstawiono dopasowanie do danych proszkowych [31]. 17

Rysunek 7.	Liniowa podatność elektryczna $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ w zależności od składu, temperatury oraz częstotliwości pola elektrycznego w którym dokonano pomiaru [33].....	23
Rysunek 8.	Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej dla tej samej częstotliwości 10^3Hz : (1) niedomieszkowany SBN, (2)SBN: Ce, (3) SBN: Co, (4) SBN:Ce,Co(18), (5) SBN:Ce, Co(35) [89]	26
Rysunek 9.	Schemat goniometru Bonda.	32
Rysunek 10.	Monokryształ SBN61, postać zewnętrzna (a) oraz opis krystalograficzny (b)	40
Rysunek 11.	Płytką monokryształu SBN przygotowana do pomiarów parametru sieciowego.....	42
Rysunek 12.	Lauegram w kierunku [001] dla kryształu SBN75 w geometrii promieni zwrotnych (a) i jego symulacja komputerowa (b). Czerwonymi kwadratami zaznaczono rzeczywisty rozkład plamek	42
Rysunek 13.	Stanowisko pomiarowe, goniometr z umieszczoną nad głowicą goniometryczną komorą temperaturową, A – mechanizm obsługi koła goniometru firmy Carl Zeiss Jena, B - koło podziałowe goniometru, C – licznik scyntylacyjny, D – komora temperaturowa, E - głowica goniometryczna, na której umieszcza się próbkę, F - komputerowy układ sterujący – pomiarowy	43
Rysunek 14.	Wartości parametrów sieciowych z poprawkami i bez poprawek wyznaczone dla monokryształów SBN w funkcji koncentracji strontu. Oznaczenia punktów mieszczą się w granicach niepewności pomiarowej	53
Rysunek 15.	Porównanie wartości parametrów sieciowych a (a) i c (b) monokryształów SBN wyznaczonych w laboratorium Uniwersytetu Śląskiego i otrzymanych przez Podlozhenova na Uniwersytecie Osnabrück.	54

- Rysunek 16.** Wykresy zmian temperaturowych SBN35: (a) parametru sieciowego a oraz (b) współczynnika rozszerzalności termicznej α i (c) $d\alpha/dT$, widocznych na niższych fragmentach rysunku. 58
- Rysunek 17.** Wykresy zmian temperaturowych SBN35: (a) parametru sieciowego c oraz (b) współczynnika rozszerzalności termicznej α i (c) $d\alpha/dT$, widocznych na niższych fragmentach rysunku. 59
- Rysunek 18.** Pętle zmian parametru sieciowego c w funkcji temperatury dla SBN40 (a), SBN42 (b), SBN51 (c) i SBN59 (d). ■ wartości parametrów sieciowych zmierzonych w czasie grzania ● wartości parametrów sieciowych zmierzone w czasie chłodzenia. Czerwoną linią przerywaną zaznaczono temperaturę przejścia fazowego 61
- Rysunek 19.** Wykresy zmian parametru sieciowego a (a) i c (b) SBN40 w funkcji temperatury oraz współczynnika rozszerzalności termicznej α (c i d) i $d\alpha/dT$ (e i f), widoczne na niższych fragmentach rysunku. 62
- Rysunek 20.** Wykresy zmian parametru sieciowego a (a) i c (b) SBN42 w funkcji temperatury oraz współczynnika rozszerzalności termicznej α (c i d) i $d\alpha/dT$ (e i f), widoczne na niższych fragmentach rysunku. 63
- Rysunek 21.** Wykresy zmian parametru sieciowego a (a) i c (b) SBN51 w funkcji temperatury oraz współczynnika rozszerzalności termicznej α (c i d) i $d\alpha/dT$ (e i f), widoczne na niższych fragmentach rysunku. 64
- Rysunek 22.** Wykresy zmian parametru sieciowego a (a) i c (b) SBN59 w funkcji temperatury oraz współczynnika rozszerzalności termicznej α (c i d) i $d\alpha/dT$ (e i f), widoczne na niższych fragmentach rysunku. 65
- Rysunek 23.** Wykresy zmian parametru sieciowego a (a) i c (b) SBN72 w funkcji temperatury oraz współczynnika rozszerzalności termicznej α (c i d) i $d\alpha/dT$ (e i f), widoczne na niższych fragmentach rysunku. 66
- Rysunek 24.** Zmiana temperatury przejścia fazowego w funkcji stężenia strontu. 71

Rysunek 25.	Analiza funkcji dopasowania linii bazowej ekstrapolowanej z wysokotemperaturowej fazy macierzystej. Punktami zaznaczono punkty pomiarowe. Natomiast linią kropkowaną i kreskowaną zaznaczono dopasowanie do funkcji $V_0 = V_1 + V_2 \coth(\theta/T)$ odpowiednio dla θ równego 50 i 100.....	74
Rysunek 26.	Zmiany parametrów sieciowych c (a) i a (b) w funkcji temperatury dla SBN35. Odształcenie wzdłuż osi Z (c), a także objętość komórki elementarnej w funkcji temperatury (d).....	75
Rysunek 27.	Zmiany parametrów sieciowych c (a) i a (b) w funkcji temperatury dla SBN40. Odształcenie wzdłuż osi Z (c), a także objętość komórki elementarnej w funkcji temperatury (d).....	76
Rysunek 28.	Zmiany parametrów sieciowych c (a) i a (b) w funkcji temperatury dla SBN42. Odształcenie wzdłuż osi Z (c), a także objętość komórki elementarnej w funkcji temperatury (d).....	76
Rysunek 29.	Zmiany parametrów sieciowych c (a) i a (b) w funkcji temperatury dla SBN51. Odształcenie wzdłuż osi Z (c), a także objętość komórki elementarnej w funkcji temperatury (d).....	77
Rysunek 30.	Zmiany parametrów sieciowych c (a) i a (b) w funkcji temperatury dla SBN59. Odształcenie wzdłuż osi Z (c), a także objętość komórki elementarnej w funkcji temperatury (d).....	77
Rysunek 31.	Zmiany parametrów sieciowych c (a) i a (b) w funkcji temperatury dla SBN72. Odształcenie wzdłuż osi Z (c), a także objętość komórki elementarnej w funkcji temperatury (d).....	78
Rysunek 32.	U góry wizualizacja przestrzeni odwrotnej na płaszczyznach $\{h, k, l \pm 1/2\}$. Na zdjęciu poniżej przedstawiono wycinek z zaznaczonymi wektorami modulacji $q_{1,2} = (\delta, \pm\delta, 1/2)$, gdzie $\delta = 0,3075(6)$	82
Rysunek 33.	Ramka pomiarowa z zaznaczonymi trzema fragmentami – refleks satelitarny (w prostokącie), refleks główny (w okręgu) i tło (również w prostokącie z jednakową intensywnością).	83

- Rysunek 34.** Zmiany intensywności z dwóch obszarów w zakresie temperatur 330 K - 670 K. Linia czerwona opisano zmiany dla refleksu satelitarnego, natomiast niebieską zmiany tła. Trójkątami wypełnionymi oznaczono dane pomiarowe zebrane w czasie grzania. Natomiast trójkątami pustymi przedstawiono punkty pomiarowe w czasie chłodzenia. 84
- Rysunek 35.** Ramki pomiarowe w temperaturze pokojowej – 300 K (po lewej) i powyżej przejścia fazowego – 500 K (w środku). Na zdjęciu po prawej przedstawiono rekonstrukcję przestrzeni sieci odwrotnej dla płaszczyzny hkl . Zielonymi strzałkami zaznaczono kierunek malejącej intensywności refleksów, która w tym przypadku zachodzi od środka obrazu (zaznaczonego zieloną kropką). 85

Analiza zmian strukturalnych monokryształów niobianu strontowo - barowego w obszarze przejścia fazowego

Streszczenie

Przedmiotem przedstawionej rozprawy doktorskiej było scharakteryzowanie strukturalnej przemiany fazowej zachodzącej w monokryształach ferroelektryków relaksorowych $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0,35 < x < 0,72$). Wysokiej jakości monokryształy otrzymywane były metodą Czochralskiego. Pomiary parametrów sieciowych przeprowadzono przy pomocy rentgenowskiej metody Bonda z dokładnością rzędu $\Delta d/d \approx 10^{-5}$. Dokładne wartości parametrów sieciowych wywodzą się z absolutnego przesunięcia pozycji skanowanego profilu linii dyfrakcyjnej, które było spowodowane niepewnościami systematycznymi. Wyznaczenie temperaturowych zmiany parametrów sieciowych a i c pozwoliło na dokładne określenie temperatury przejścia fazowego T_C . Potwierdzono występowanie anizotropii rozszerzalności termicznej poniżej T_C . Dla wszystkich badanych monokryształów stwierdzono ujemny współczynnik rozszerzalności termicznej wzdłuż kierunku $[001]$ i dodatni wzdłuż kierunku $[100]$. Odnosząc się do teorii Landaua stwierdzono, że zmiany parametru sieciowego c muszą być związane ze zmianą parametru porządku η , a to z kolei wiąże się z odkształceniem sieci krystalicznej. W oparciu o wykresy zmian parametrów komórki elementarnej w funkcji temperatury wyznaczono wartości współczynnika krytycznego β . Na tej podstawie określono charakter przejścia fazowego. Dla monokryształów SBN35, SBN40 i SBN51 (dla których $\beta \approx 0,20$) stwierdzono model trójkrytyczny charakterystyczny dla materiałów ferroelektrycznych. Natomiast dla monokryształów SBN59 i SBN72 (dla których $\beta \approx 0,17$) stwierdzono charakterystyczny dla relaksorów dwuwymiarowy model Isinga. Dodatkowo, analiza zarejestrowanych obrazów dyfrakcyjnych, przy użyciu czterokołowego dyfraktometru rentgenowskiego, pozwoliła na zaobserwowanie kilku oznak modulacji struktury krystalicznej

Analysis of structural changes in strontium barium niobate single crystals in the phase transition area

Abstract

The aim of this thesis was to characterize a structural phase transition. The high quality single crystals of $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0.35 < x < 0.72$) solid solutions obtained by the Czochralski method were investigated. Using X-ray Bond's method lattice parameters of this crystals are determined with high accuracy in the order of $\Delta d/d \approx 10^{-5}$. The accurate values of lattice parameters were deduced from absolute shift of the reflex position which was due to systematic uncertainty. Registered temperature changes a and c parameters have permitted accurate determination of the phase transition temperature T_C . The occurrence of anisotropy of thermal expansion below T_C was affirmed. The c parameters exhibit a negative coefficient of thermal expansion along [001] direction while the a parameters exhibit a positive one along [100] direction for all studied compositions. A conventional analysis of lattice parameter data in terms of spontaneous strain and strain/order parameter coupling shows that a normal structural phase transition does occur. The ferroelectric systems (SBN35, SBN40 and SBN42) display a nearly tricritical behavior, $\beta \approx 0.20$. While the relaxor ones (SBN59 and SBN72) complies with the two-dimensional Ising-model-like criticality, $\beta \approx 0.17$. Additionally, analysis of recorded diffraction patterns obtained using the four circle diffractometer, allowed to observe several signs of crystal structure modulation.